

Neue Carbodiimide der 3d-Übergangsmetalle

– Synthese, Struktur und magnetische Eigenschaften –

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH
Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

on and similar papers at core.ac.uk

provided by Publikationsserver o

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Manuel Krott

aus Aachen

Berichter: Universitätsprofessor Dr. R. Dronskowski
 Universitätsprofessor Dr. U. Englert

Tag der mündlichen Prüfung: 27.03.2009

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online
verfügbar.

Berichte aus der Chemie

Manuel Krott

Neue Carbodiimide der 3d-Übergangsmetalle

– Synthese, Struktur und magnetische Eigenschaften –

Shaker Verlag
Aachen 2009

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2009)

Copyright Shaker Verlag 2009

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-8300-1

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Teile Dein Wissen, so erlangst Du Unsterblichkeit.

Dalai Lama

Die präparativen Arbeiten zu dieser Dissertation wurden in der Zeit von April 2005 bis August 2008 am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen unter der Leitung von Prof. Dr. Richard Dronskowski angefertigt.

Einige Teile der beschriebenen Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht:

X. Liu, M. Krott, P. Müller, C. Hu, H. Lueken, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3001.

M. Krott, X. Liu, B. P. T. Fokwa, M. Speldrich, H. Lueken, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2204.

M. Krott, X. Liu, P. Müller, R. Dronskowski, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 307.

Folgenden Personen möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen:

- Herrn Prof. Dr. Richard Dronskowski für die interessante Themenstellung.
- Herrn Prof. Dr. Ullrich Englert für die Übernahme des Korreferates.
- Herrn Dr. Paul Müller für seine umfassenden Ratschläge bei der Erstellung dieser Arbeit, besonders bei der Lösung der magnetischen Struktur des MnNCN.
- Herrn Dr. Walter Tillmann für seine freundliche Hilfe bei der Aufnahme der *Raman*-Spektren am Deutschen Wollforschungsinstitut.
- Den Forschungsstudenten Petra Lennartz, Daniel Goedert und Simon Küster sowie den Gaststudenten Beth M. Leverett und Stefanie Maslek für ihre Beiträge zur Forschung.
- Dem gesamten Arbeitskreis für das angenehme Arbeitsklima und konstruktive Vorschläge bei verschiedenen Problemen.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Synthese und Eigenschaften von Cyanamid	1
1.2 Bisher bekannte Metallcyanamide und -carbodiimide	1
2. Zielsetzung	5
3. Experimenteller Teil	7
3.1 Verwendete Chemikalien und Reagenzien	7
3.2 Arbeiten unter Schutzgas	7
3.3 Analytik	8
3.3.1 Analyse der chemischen Zusammensetzung	8
3.3.2 IR-Spektroskopie	8
3.3.3 <i>Raman</i> -Spektroskopie	8
3.3.4 Röntgendiffraktometrie	9
3.3.5 Neutronendiffraktometrie	10
3.3.6 Magnetische Messungen	14
3.4 Verwendete Computerprogramme	14
4. Mangancarbodiimid, MnNCN	15
4.1 Zinkcarbodiimid, ZnNCN	15
4.1.1 Synthese von ZnNCN	15
4.1.2 Charakterisierung von Zinkcarbodiimid	15
4.2 Synthese von MnNCN	18
4.3 Charakterisierung von MnNCN	18
4.4 Magnetische Eigenschaften und Spinstruktur von MnNCN	20
5. Cobalt- und Nickelhydrogencyanamid, Co(HNCN)₂ und Ni(HNCN)₂	33
5.1 Anmerkungen und Vorbereitungen zur Synthese von Co(HNCN) ₂	33
5.2 Synthese von Co(HNCN) ₂	33
5.3 Synthese von Ni(HNCN) ₂	34
5.4 Charakterisierung und Struktur von Co(HNCN) ₂ und Ni(HNCN) ₂	34
5.5 Magnetische Eigenschaften	40
6. Cobalt- und Nickelcarbodiimid, CoNCN und NiNCN	43
6.1 Synthese von CoNCN und NiNCN	43
6.2 Charakterisierung und Struktur von CoNCN und NiNCN	43
6.3 Magnetische Eigenschaften	48
7. Cadmiumcarbodiimid, CdNCN	51
7.1 Synthese von CdNCN	51
7.2 Charakterisierung und Struktur von CdNCN	51
8. Zusammenfassung und Ausblick	57
9. Literatur	59

1. Einleitung

1.1 Synthese und Eigenschaften von Cyanamid

Die Verbindung H_2NCN wird allgemein als Cyanamid (genauer: Dihydrogencyanamid) bezeichnet. Die älteste technische Synthese des Cyanamids geht auf A. Frank und N. Caro zurück, die 1895 Calciumcarbid mit Stickstoff umsetzten und Calciumcyanamid erhielten, das zu Cyanamid hydrolysiert werden kann.^[1] Cyanamid wird dabei in Form weißer Kristalle erhalten. Es schmilzt bei $45\text{--}46^\circ\text{C}$ und siedet bei 83°C . Es ist löslich in Wasser, Ethanol und Diethylether, wobei eine wässrige Lösung leicht sauer reagiert ($\text{p}K_{\text{A}} = 10.3$). Cyanamid kann nicht bei Raumtemperatur gelagert werden, da sich das Dimer (Dicyandiamid) sowie das Trimer (Melamin) bilden. Im Cyanamidmolekül sind beide Wasserstoffatome an ein Stickstoffatom (N1) gebunden; dieses ist mit einer Einfachbindung an das Kohlenstoffatom gebunden. Das zweite Stickstoffatom (N2) ist über eine Dreifachbindung mit dem Kohlenstoffatom verknüpft. Die Bindungslängen betragen 131.5 pm für $\text{N}(1)\text{--C}$ und 115.2 pm für $\text{N}(2)\text{--C}$; der von den Stickstoffatomen eingeschlossene Winkel beträgt 178.1° .^{[2], [3]} Das dem Cyanamid entsprechende Carbodiimid, also ein Molekül mit der mesomeren Grenzformel mit zwei $\text{C}\text{--N}$ -Doppelbindungen und je einem Wasserstoffatom an den Stickstoffatomen, konnte bislang nur bei 20 K in einer Argonmatrix nachgewiesen werden.^[4]

Eine wesentliche Bedeutung besitzt Cyanamid aufgrund seiner Toxizität, weshalb es in der Landwirtschaft als Pflanzenschutzmittel benutzt wird. Eine weitere Anwendung stellt der Einsatz als Düngemittel dar, da die Abbauprodukte als Stickstoffquelle für Pflanzen geeignet sind.

1.2 Bisher bekannte Metallcyanamide und -carbodiimide

Durch Austausch der beiden Protonen gegen Metallkationen können neue Substanzen erhalten werden, darunter Verbindungen mit Alkalimetallen,^{[5]–[9]} Erdalkalimetallen,^{[10]–[13]} Hauptgruppenelementen,^{[14]–[18]} Seltenerdmetallen^{[19]–[22]} und Übergangsmetallen mit d^{10} -konfigurierten Kationen.^{[23]–[29]} Es muss dabei zwischen zwei Gruppen von Verbindungen unterschieden werden, die sich durch die Form der

Anionen unterscheiden: Cyanamide, in denen die NCN^{2-} -Einheiten analog zum Cyanamid selbst unterschiedliche C–N-Bindungslängen aufweisen und gewinkelt vorliegen, und Carbodiimide, bei denen die Anionen isostrukturell zum CO_2 -Molekül sind, so dass beide N–C-Bindungen gleich lang sind und das Molekül $D_{\infty h}$ -Symmetrie aufweist. Welche Struktur bevorzugt wird, hängt wesentlich von der Art der Kationen ab. Entsprechend dem von *Pearson* eingeführten HSAB-Prinzip^[30] gilt die Einteilung in harte (z.B. Li^+ , Ca^{2+}) und weiche Kationen (z.B. Pb^{2+} , Ag^+). Harte Kationen bevorzugen ionische Bindungen und bilden Carbodiimide, während weiche Kationen zur Ausbildung von kovalenten Bindungen neigen und daher mit diesen Kationen die Cyanamide stabiler sind. Als Grenzfall kann hierbei das HgNCN gelten. Aus stark alkalischen Lösungen kann das metastabile Carbodiimid isoliert werden,^[27] im neutralen bis leicht sauren Bereich entsteht dagegen das thermodynamisch stabilere Cyanamid.^{[28]–[31]} Es soll an dieser Stelle noch darauf hingewiesen werden, dass in der historischen Nomenklatur die Stoffklasse der Carbodiimide zunächst nicht vorkam, da man davon ausging, dass sich die Bindungsverhältnisse gegenüber dem Cyanamid selbst nicht veränderten. Beispielsweise spricht man heute noch von „Calciumcyanamid“, obwohl dieser Name streng genommen nicht richtig ist, weil die Struktur nicht korrekt wiedergegeben wird.

Tabelle 1: N–C-Bindungslängen und N–C–N-Bindungswinkel einiger Cyanamide/Carbodiimide.^[32]

CaNCN	$\text{C}=\text{N}$	1.224 Å	-	-	180.0°
MgNCN	$\text{C}=\text{N}$	1.248 Å	-	-	180.0°
ZnNCN	$\text{C}=\text{N}$	1.225 Å	-	-	176.3°
HgNCN(I)	$\text{C}=\text{N}$	1.228 Å	$\text{C}=\text{N}$	1.216 Å	172.4°
HgNCN(II)	$\text{C}\equiv\text{N}$	1.120 Å	$\text{C}-\text{N}$	1.353 Å	160.7°
Ag_2NCN	$\text{C}\equiv\text{N}$	1.194 Å	$\text{C}-\text{N}$	1.266 Å	177.1°
PbNCN	$\text{C}\equiv\text{N}$	1.16 Å	$\text{C}-\text{N}$	1.30 Å	176°
H_2NCN	$\text{C}\equiv\text{N}$	1.152 Å	$\text{C}-\text{N}$	1.315 Å	178.1°

Bei der Darstellung der Cyanamide und Carbodiimide kann zwischen nass-chemischen Synthesen aus wässrigen Lösungen und Hochtemperaturverfahren (300–1300°C) unterschieden werden. Beispiele für Synthesen aus wässrigen Lösungen finden sich bei den späten Übergangsmetallen. Zink- und Quecksilbercarbodiimid wurden durch die Arbeitsgruppe *Jansen* aus stark ammoniakalischen Metallsalzlösungen isoliert;^[25] auf diesem Weg ist auch das Silbercyanamid zugänglich.^[23] Für die Darstellung des Quecksilbercyanamids ist nach *Dronskowski* wie bereits erwähnt ein pH-Wert von ca. 6 erforderlich. Hochtemperaturverfahren werden vor allem bei Synthesen der Alkali- und Erdalkalcarbodiimide angewendet. Li_2NCN wird nach *Pulham* bei 600°C in flüssigem Lithium aus Li_2C_2 und Li_3N hergestellt.^[5] SrNCN und BaNCN wurden zuerst durch *Strid* und Mitarbeitern aus dem jeweiligen Carbonat und H_2NCN bei 600–650°C gewonnen.^{[33], [34]} Später wurden diese beiden Carbodiimide sowie MgNCN von der Arbeitsgruppe *Schnick* aus Melamin ($\text{C}_3\text{H}_3(\text{NH}_2)_3$) und den Nitriden Mg_3N_2 , SrN_2 und Ba_3N_2 bei 740–850°C hergestellt.^[11] Zur Gewinnung von Seltenerdcarbodiimiden mit dreifach positiv geladenen Metallkationen wurde erst vor zwei Jahren eine Syntheseroute durch *Meyer* publiziert.^[22] Dabei wurde in einer Metathesereaktion aus Lithiumcarbodiimid und dem passenden Seltenerdchlorid bei 650°C das Carbodiimid erzeugt.

2. Zielsetzung

Bis zum Beginn der Diplomarbeit von *M. Krott* im Jahr 2004 waren fast ausschließlich Carbodiimide bzw. Cyanamide mit Hauptgruppenelementen bekannt. Die wenigen Verbindungen mit Übergangsmetallen basierten ausnahmslos auf Kationen mit d^{10} -Konfiguration. Eine Erklärung hierfür wurde durch die Arbeit von *Launay* und *Dronskowski* gefunden, die anhand von quantenchemischen Berechnungen für $MNCN$ ($M = Fe, Mn, Co, Ni, Cu$) basierend auf der Dichtefunktional-Theorie alle quasi-binären Verbindungen als instabil bezüglich der Bildungsenthalpie $\Delta_f H$ und der *Gibbs*-Energie $\Delta_f G$ vorhersagten.^[35] Passend zu diesem Befund sind auch die Ergebnisse der Versuche, verschiedene Hochtemperaturverfahren auf die Synthese der Übergangsmetallcarbodiimide zu übertragen. In aller Regel lieferten die Reaktionen aufgrund thermischer Zersetzung elementares Metall, amorphen Kohlenstoff und gasförmigen Stickstoff als Produkte. Nasschemische Synthesen werden dagegen dadurch behindert, dass sich bevorzugt Komplexe vom Typ $M(H_2NCN)_4^{2+}$ ($M = Co, Ni, Cu$) bilden.^{[36], [37]} Versuche zur nachträglichen Deprotonierung der Liganden blieben erfolglos.

Während der Diplomarbeit von *M. Krott* gelang die erste Synthese eines solchen Übergangsmetallcarbodiimids. Mangancarbodiimid wurde durch Metathese aus Zinkcarbodiimid und Mangan(II)chlorid gewonnen, wobei Zinkchlorid als Koppelprodukt gebildet wird. Dieses wurde direkt nach der Bildung durch Sublimation entfernt, so dass das Metathesegleichgewicht sich zugunsten der Produkte verschob und so die thermodynamisch ungünstigen Bedingungen kompensiert wurden.^[38] Aufgrund dieses Erfolgs wurde die Darstellung quasi-binärer Verbindungen weiterer $3d$ -Elemente mit paramagnetischen Metallionen angestrebt. Dabei sollten neben dem Syntheseweg auch die Struktur sowie die magnetischen Eigenschaften der neuen Verbindungen erforscht werden. Zu diesem Zweck sollten gezielt Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt werden.

3. Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Chemikalien und Reagenzien

Die verwendeten Chemikalien und Reagenzien sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Sie wurden, falls nicht anders beschrieben, ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

Tabelle 2: Verwendete Chemikalien und Reagenzien.

Chemikalie	Herkunft	angegebene Reinheit
NH ₃	Westfalen	99.95%
Ammoniaklösung (25 %ig)	Merck	Suprapur®
CdCl ₂ ·H ₂ O	Riedel	99%
CoCl ₂ ·6H ₂ O	Riedel	≥ 99%
H ₂ NCN	Degussa	≥ 99%
KCl, wasserfrei	KMF	99.5%
LiBr, wasserfrei	Aldrich	≥ 99%
LiCl, wasserfrei	Merck	99%
MnCl ₂ , wasserfrei	Aldrich	≥ 99%
NiCl ₂ ·6H ₂ O	Riedel	98%
ZnCl ₂	Merck	98%

3.2 Arbeiten unter Schutzgas

Beim überwiegenden Teil der Synthesen war es erforderlich, die hydrolyse- oder oxidationsempfindlichen Edukte bzw. Zwischenstufen durch Arbeiten unter Inertgas zu schützen. Zur Präparation der Reaktionsampullen wurde daher in einem Handschuhkasten der Fa. MBRAUN (Typ Labmaster 130) gearbeitet. Für Reaktionen in Lösung wurde konventionelle Schlenktechnik verwendet. Als Schutzgas wurde

ausschließlich Argon (Reinheit 4.8, Herkunft Westfalen) eingesetzt; eine weitere Reinigung erfolgte hierbei nicht.

3.3 Analytik

3.3.1 Analyse der chemischen Zusammensetzung

Der Metallgehalt der dargestellten Verbindungen wurde quantitativ durch Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Für diese Messungen wurde ein Atomabsorptions-/Flammenemissions-Spektrophotometer der Firma SHIMADZU (Modell AA6200) eingesetzt.

Der Gehalt an Nichtmetallatomen (Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff) wurde durch Elementaranalyse in einem Verbrennungsautomaten der Firma HERAEUS (Modell CHN-O-Rapid) ermittelt.

3.3.2 IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen von IR-Spektren wurde ein Spektrophotometer der Firma NICOLET (Modell Avatar 360 FT-IR E.S.P.) verwendet.

3.3.3 Raman-Spektroskopie

Zur Aufnahme von *Raman*-Spektren wurde ein Spektrometer der Firma BRUKER (Modell RFS 100/S) verwendet.

3.3.4 Röntgendiffraktometrie

3.3.4.1 Pulvermethoden

Röntgenbeugungsexperimente an neu synthetisierten Pulverproben wurden mit einer Image Plate Guinier Camera der Firma HUBER (Modell G670) durchgeführt. Für Messungen der Profile wurde ein Pulverdiffraktometer der Firma STOE (Modell STADI P) benutzt. Die technischen Daten sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die erhaltenen Daten wurden mit dem Easy Crystal Package in die entsprechenden Dateiformate überführt und mit den Programmen WinXPow und FULLPROF weiter bearbeitet. Um die erhaltenen Informationen mit den kristallographischen Daten bekannter Verbindungen zu vergleichen, wurden die entsprechenden Angaben der ICSD-Datenbank entnommen.

Tabelle 3: Technische Daten der Pulverdiffraktometer.

Huber Image Plate:

Messbereich:	5–100° in 2θ
Schrittweite:	0.005° in 2θ
Strahlung:	Monochromatische Cu-K α_1 -Strahlung, $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$
Monochromator:	Germaniumeinkristall nach <i>Johannson</i>
Detektor:	Image Plate

Stoe STADI P:

Messbereich:	4–120° in 2θ
Schrittweite:	0.01° in 2θ
Strahlung:	Monochromatische Cu-K α_1 -Strahlung, $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$
Monochromator:	Germaniumeinkristall
Verfahren:	Modifiziertes Debye-Scherrer Goniometer
Detektor:	Ortsempfindlicher linearer Detektor (PSD)

3.3.4.2 Einkristallmethoden

Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen wurden mit einem Einkristalldiffraktometer mit CCD-Flächenzähler und Graphitmonochromator der Firma BRUKER (Modell SMART APEX CCD) durchgeführt. Es wurde ausschließlich Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) verwendet.

3.3.5 Neutronendiffraktometrie

Neutronenbeugungsexperimente wurden durchgeführt, um die magnetische Struktur des Mangancarbodiimids aufzuklären. Erste Messungen erfolgten 2005 in Jülich am Forschungsreaktor DIDO mit einem Pulver- und Texturdiffraktometer (Modell SV7). Ergänzende Messungen folgten 2007 in Garching an der Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz mit dem auch für Pulverdiffraktion geeigneten Instrument DNS (Diffuse Neutron Scattering), wobei die Messungen mit polarisierten Neutronen durchgeführt wurden.

Außerdem wurden mit dem Instrument SV7 Neutronenbeugungsexperimente an Nickelhydrogencyanamid, $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$, durchgeführt, um die Positionen der Wasserstoffatome aufzuklären, die aus den Daten der Röntgendiffraktion nicht bestimmt werden konnten.

3.3.5.1 Das Pulver- und Texturdiffraktometer SV7

Das Pulver- und Texturdiffraktometer SV7 war bis zur Stilllegung des Reaktors im Mai 2006 am Forschungsreaktor DIDO im Forschungszentrum Jülich installiert und bestand aus einem Vierkreisdiffraktometer für Texturuntersuchungen an geologischen Proben sowie aus einem Pulverdiffraktometer für die Kristallstrukturanalyse, siehe Abbildung 1. Da das Vierkreisdiffraktometer im Rahmen dieser Arbeit nicht eingesetzt wurde, wird im Folgenden ausschließlich das Pulverdiffraktometer beschrieben.

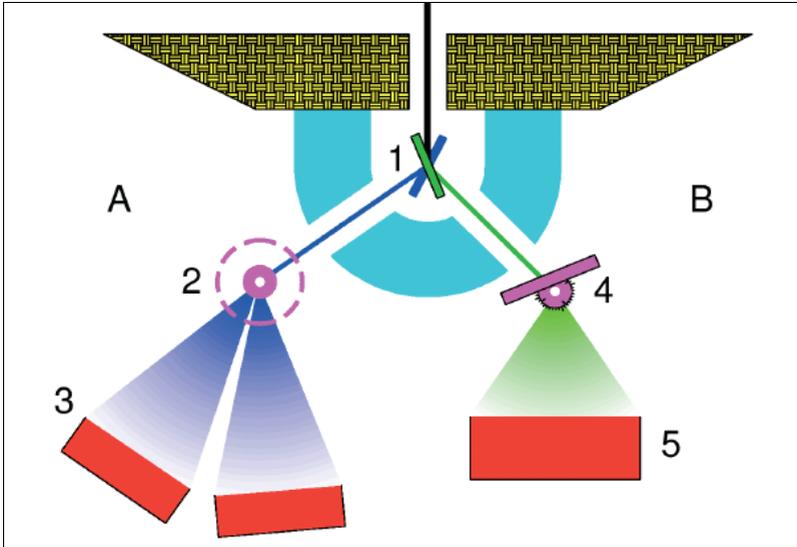


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Zwillingsdiffraktometers SV7.

A Pulverdiffraktometer

B Vierkreisdiffraktometer

1 Monochromatorkristalle

2 Probenumgebung für polykristalline Substanzen

3 Lineare Szintillationsdetektoren (JULIOS, Typ S)

4 Goniometer für Einkristalle und Texturproben

5 Linearer Szintillationsdetektor (JULIOS, Typ L)

Das Pulverdiffraktometer besteht aus dem Monochromatorkristall, dem Probenhalter und den Detektorbänken mit JULIOS-S Einheiten. Der vom Monochromator kommende Strahl mit einem maximalen Fluss von $10^6 \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ besitzt einen Querschnitt von $25 \times 40 \text{ mm}$ und wird durch flexibel ausrichtbare Vakuumkammern geleitet, um Verluste durch Luftstreuung zu minimieren. Die Detektoren können variabel in einem Abstand zwischen 1000 und 1500 mm positioniert werden, um die Winkelauflösung zu optimieren. Der Messbereich liegt zwischen 0° und 90° in 2θ bei einer Schrittweite von 0.10° . Mit Hilfe von verschiedenen Kryostaten kann die Temperatur zwischen 0.3 K und 400 K eingestellt werden.

3.3.5.2 Das DNS-Instrument

Bei diesem Instrument handelt es sich um ein Spektrometer mit Polarisationsanalyse, wobei die Abkürzung DNS für „Diffuse Neutron Scattering“ steht. Bei der Konzeption wurde davon ausgegangen, dass der überwiegende Teil der Messungen an Einkristallen erfolgen soll, wobei ein gepulster Neutronenstrahl auf den schrittweise drehbaren Kristall trifft. Es ist allerdings ebenfalls möglich, Pulverproben mit einem kontinuierlichen monochromatischen Strahl zu vermessen. Die entscheidenden Vorteile des DNS-Instruments gegenüber dem SV7 liegen einerseits im Einsatz polarisierter Neutronen (s.u.) und im höheren Fluss, den die Neutronenquelle am FRM II bietet (Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz, Garching, $\sim 10^7 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). In Abbildung 2 ist die schematische Darstellung des DNS-Instruments zu sehen.

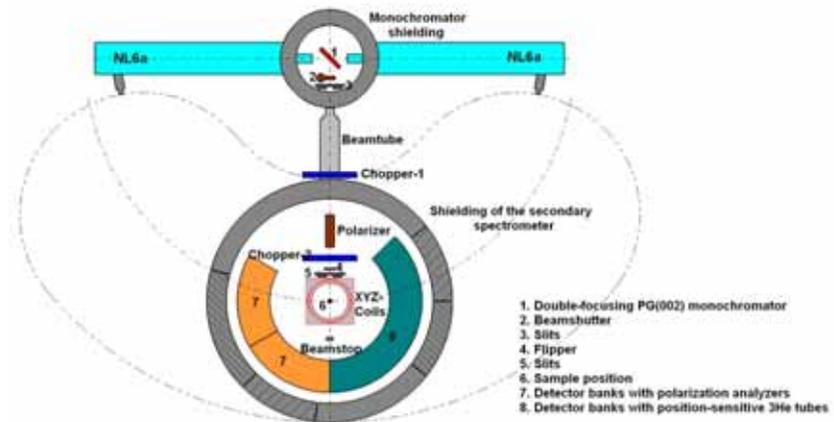


Abbildung 2: Schematische Darstellung des DNS-Instruments.

3.3.5.3 Neutronenstreuung mit unpolarisierten und polarisierten Neutronen

Wird Neutronenstreuung mit unpolarisierten Neutronen durchgeführt, trifft ein Strahl auf die Probe, der genauso viele Neutronen der Spinrichtung „up“ (\uparrow) wie „down“ (\downarrow) enthält. Durch die Einfügung eines geeigneten Neutronenpolarisators in den Strahlengang wird erreicht, dass die auf die Probe treffenden Neutronen eine einheitliche Spinrichtung aufweisen. Um zu entscheiden, welche Spinrichtung nachgewiesen werden soll, wird vor dem Detektor ein Analysator installiert.

Für Streuprozesse mit unpolarisierten Neutronen gilt ein Streuquerschnitt σ ; bei der Streuung polarisierter Neutronen muss unterschieden werden, ob die Neutronen beim Streuprozess die vorgegebene Spinrichtung ändern (Spin-flip) oder beibehalten (Non-Spin-flip). Dementsprechend werden vier Streuquerschnitte verwendet, die als Summe den Streuquerschnitt für unpolarisierte Neutronen ergeben:

$$\sigma = \sigma^{\uparrow\uparrow} + \sigma^{\uparrow\downarrow} + \sigma^{\downarrow\uparrow} + \sigma^{\downarrow\downarrow}$$

Hierbei gibt beispielsweise $\sigma^{\uparrow\downarrow}$ den Streuquerschnitt für Neutronen an, die bei der Streuung von Spinrichtung „up“ zu „down“ wechseln.

Durch geschickte Wahl der Streugeometrie können aus dem Verhalten des Neutronenspins während des Streuprozesses zusätzliche Informationen über die magnetische Struktur des Streuers erhalten werden. Bei paralleler Ausrichtung der Polarisation zum Streuvektor ist die gesamte magnetische Streuung mit einem Spin-flip verbunden; die Kernstreuung hingegen ändert die Polarisationsrichtung der Neutronen nicht. Daher ist es möglich, nukleare und magnetische Streuung getrennt voneinander zu beobachten, da ja der Analysator die Detektion nur *einer* Spinrichtung (Spin-up oder Spin-down) erlaubt.

3.3.6 Magnetische Messungen

Messungen zur Bestimmung des magnetischen Verhaltens, des magnetischen Moments sowie der *Néel*-Temperatur wurden mit einem SQUID Magnetometer der Firma QUANTUM DESIGN (Modell MPMS-5S) durchgeführt.

3.4 Verwendete Computerprogramme

- Easy Crystal Package: Umwandlung in andere Dateiformate.^[39]
- ATOMS: Graphische Darstellung von Kristallstrukturen.^[40]
- WinXPow: Graphische Darstellung und Bearbeitung von Diffraktogrammen, Simulation von Pulverdiffraktogrammen.^[41]
- FULLPROF: Programmpaket zur Rietveldverfeinerung.^[42]
- ICSD: Datenbank für Kristallstrukturen.^[43]
- EZ-OMNIC: Bearbeitung von IR-Spektren.^[44]
- ORIGIN: Programmpaket zur Auswertung von Messdaten.^[45]
- GNUPLOT: Programmpaket zur Erstellung von Diagrammen.^[46]

4. Mangancarbodiimid, MnNCN

Mangancarbodiimid wird durch eine Metathesereaktion aus Manganchlorid und Zinkcarbodiimid bei 550°C synthetisiert. Da letztgenanntes nicht kommerziell erhältlich ist, musste es als Ausgangsverbindung hergestellt werden. Zinkcarbodiimid wurde erstmals von *Jansen et al.* aus Zinksulfat und Natriumcarbodiimid hergestellt und charakterisiert.^[25] Abweichend hiervon wurde in dieser Arbeit eine Syntheseroute verwendet, die sich an der Darstellung des Cadmiumcarbodiimids aus dem Chlorid und Cyanamid in ammoniakalischer Lösung orientiert.^[26]

4.1 Zinkcarbodiimid, ZnNCN

4.1.1 Synthese von ZnNCN

In einem 100 mL Becherglas wurden 4.01 g (29 mmol) Zinkchlorid vorgelegt und unter Rühren in 30 mL Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde tropfenweise 12.5 %ige Ammoniaklösung zugesetzt, bis sich ein weißer Niederschlag bildete. Dieser wurde durch Zugabe von 25 %iger Ammoniaklösung wieder aufgelöst. In einem 50 mL Becherglas wurden 2.07 g (49 mmol) Cyanamid in 20 mL Wasser gelöst. Nachdem die beiden farblosen Lösungen miteinander vereinigt worden waren, bildete sich ein weißer Niederschlag. Die Mischung wurde drei Stunden lang bei offenem Becherglas gerührt. Anschließend wurde das Produkt abfiltriert, mit Wasser chloridfrei gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

4.1.2 Charakterisierung von Zinkcarbodiimid

Röntgendiffraktometrie:

Das erhaltene Zinkcarbodiimid wurde im Anschluss an die Synthese gemörsert und als Pulverprobe vermessen. Das zugehörige Diffraktogramm sowie das Ergebnis der Rietveldverfeinerung sind in Abbildung 3 zu sehen. Die erhaltenen kristallographischen Daten sind mit den Profilparametern in den Tabellen 4 und 5 zusammengefasst.

Tabelle 4: Kristallographische Daten von Zinkcarbodiimid und Profilparameter.

Chemische Formel:	ZnNCN
Molare Masse:	105.42 g·mol ⁻¹
Farbe und Form:	weißes Pulver
Gitterparameter:	$a = 8.809(1) \text{ \AA}$ $c = 5.426(3) \text{ \AA}$
Zellvolumen:	421.05(1) Å ³
Raumgruppe:	$\bar{1}42d$ (Nr. 122)
Formeleinheiten:	8
Diffraktometer:	Huber G670
Probenform:	Flachpräparat
Messbereich:	5–100° in 2 θ
Schrittweite:	0.005° in 2 θ
Anzahl der Reflexe:	74
U, V, W	0.10(2), -0.10(2), 0.052(4)
η	0.31(3)
R_p, R_{Bragg} :	0.025, 0.047

Tabelle 5: Atomlagen für Zinkcarbodiimid.

Atom	Lage	x	y	z	B (Å ²)
Zn	8d	0.953(1)	1/4	1/8	1.4(1)
C	8d	3/4	0.69(3)	3/8	1.9(8)
N	16e	0.805(2)	0.072(2)	0.170(3)	1.1(4)

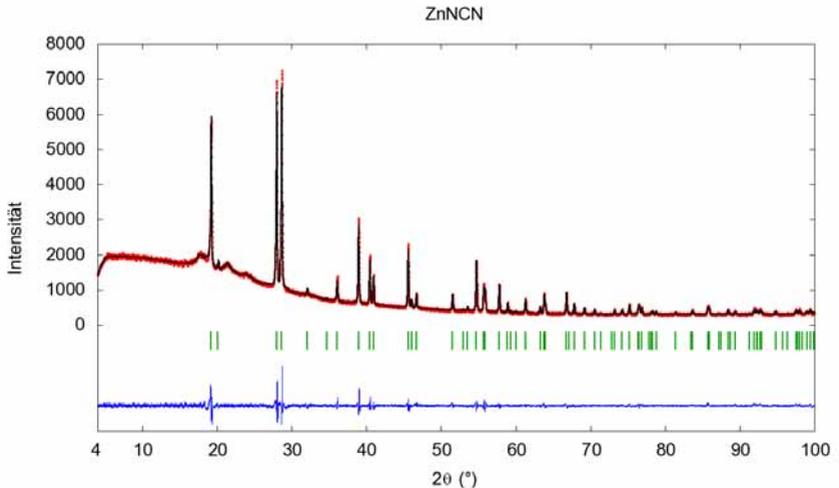


Abbildung 3: Gemessenes und mit den Parametern aus den Tabellen 4 und 5 berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von ZnNCN. Unter dem Diagramm sind die Reflexlagen markiert; darunter ist die Differenzkurve dargestellt.

IR-Spektrum:

Zur Aufnahme des IR-Spektrums wurde eine Probe der Substanz mit wasserfreiem Kaliumbromid vermengt und zu einem Pressling verarbeitet. Anschließend wurde das Spektrum im Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} vermessen. Es wurden Banden bei $\nu_{\text{as}}(\text{NCN}) = 2050\text{ cm}^{-1}$ und $\delta(\text{NCN}) = 680\text{ cm}^{-1}$ beobachtet; diese sind typisch für Carbodiimide.^[32] Das entsprechende Signal zu ν_{s} fehlt dagegen, da diese Schwingung IR-inaktiv ist.^[47]

4.2 Synthese von MnNCN

0.400 g (3.8 mmol) Zinkcarbodiimid und 0.800 g (6.6 mmol) Manganchlorid wurden unter Argon mit 0.79 g Lithiumbromid vermengt und in ein Molybdän-schiffchen gefüllt. Das Schiffchen wurde in ein ca. 30 cm langes Quarzrohr überführt, das unter Vakuum abgeschmolzen wurde. Diese Ampulle wurde so in einem Röhrenofen positioniert, dass ein Ende beheizt werden konnte, während das andere aus dem Ofen herausragte; siehe Abbildung 4. Während der Reaktionszeit bildete sich im kalten Teil der Ampulle ein weißer Feststoff; das zuvor hellrosa gefärbte Eduktgemenge färbte sich grün. Nach drei Tagen bei 550°C wurde die Ampulle aus dem Ofen entfernt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt mit Wasser halogenidfrei gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

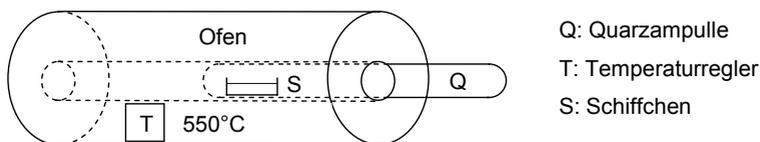


Abbildung 4: Versuchsanordnung zur Synthese von MnNCN.

4.3 Charakterisierung von MnNCN

Röntgendiffraktometrie:

Das erhaltene Mangancarbodiimid wurde im Anschluss an die Synthese gemörsert und als Pulverprobe vermessen. Das zugehörige Diffraktogramm sowie das Ergebnis der Rietveldverfeinerung sind in Abbildung 5 zu sehen. Die erhaltenen kristallographischen Daten sind zusammen mit den Profilparametern in den Tabellen 6 und 7 zusammengefasst.

Tabelle 6: Kristallographische Daten von Mangancarbodiimid und Profilparameter.

Chemische Formel:	MnNCN
Molare Masse:	94.98 g·mol ⁻¹
Farbe und Form:	grüne, hexagonale Plättchen
Gitterparameter:	$a = 3.359(1) \text{ \AA}$ $c = 14.343(2) \text{ \AA}$
Zellvolumen:	140.15(2) Å ³
Raumgruppe:	$R\bar{3}m$ (Nr. 166)
Formeleinheiten:	3
Diffraktometer:	Stoe STADI P
Probenform:	Flachpräparat
Messbereich:	5–120° in 2 θ
Schrittweite:	0.01° in 2 θ
Anzahl der Reflexe:	39
U, V, W	-0.05(3), 0.12(2), -0.004(3)
η	0.78(6)
R_p, R_{Bragg} :	0.013, 0.066

Tabelle 7: Atomlagen für Mangancarbodiimid.

Atom	Lage	x	y	z	$B \text{ (\AA}^2\text{)}$
Mn	3a	0	0	0	1.1(1)
C	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	1.7(9)
N	6c	0	0	0.591(1)	0.2(6)

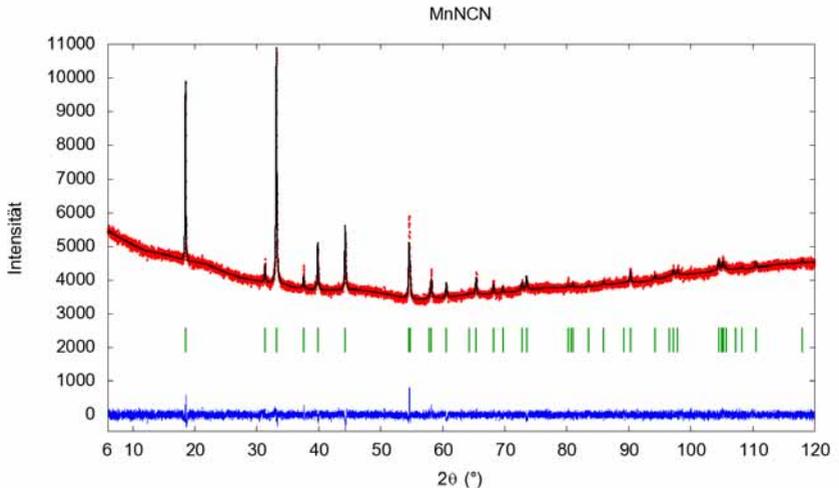


Abbildung 5: Gemessenes und mit den Parametern aus Tabellen 6 und 7 berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von MnNCN. Unter dem Diagramm sind die Reflexlagen markiert; darunter ist die Differenzkurve dargestellt.

IR-Spektrum:

Zur Aufnahme des IR-Spektrums wurde eine Probe der Substanz mit wasserfreiem Kaliumbromid vermischt und zu einem Pressling verarbeitet. Anschließend wurde das Spektrum im Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} vermessen. Es wurden Banden bei $\nu_{\text{as}}(\text{NCN}) = 2050\text{ cm}^{-1}$ und $\delta(\text{NCN}) = 650\text{ cm}^{-1}$ beobachtet; diese sind typisch für Carbodiimide.^[32] Ein Signal für ν_{s} fehlt dagegen, da diese Schwingung für Moleküle mit $D_{\infty h}$ -Symmetrie IR-inaktiv ist.^[47]

4.4 Magnetische Eigenschaften und Spinstruktur von MnNCN

SQUID-Messungen:

Das magnetische Verhalten von Mangancarbodiimid wurde mit einem SQUID-Magnetometer im Temperaturbereich von 4–300 K bei einer angelegten Flussdichte B_0 zwischen 0.5 T und 5 T untersucht. Die erhaltenen Daten wurden aufgrund

diamagnetischer Beiträge mit einem Inkrement von $-44 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ korrigiert; der Anteil des NCN^{2-} -Ions wurde abgeleitet vom Wert des isoelektronischen OCN^- ($-26 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$).^[48] In Abbildung 6 ist das Ergebnis der Suszeptibilitätsmessung für $B_0 = 0.5 \text{ T}$ graphisch dargestellt. Bei der Auftragung χ_m^{-1} gegen T bezieht sich χ_m auf eine Formeleinheit MnNCN .

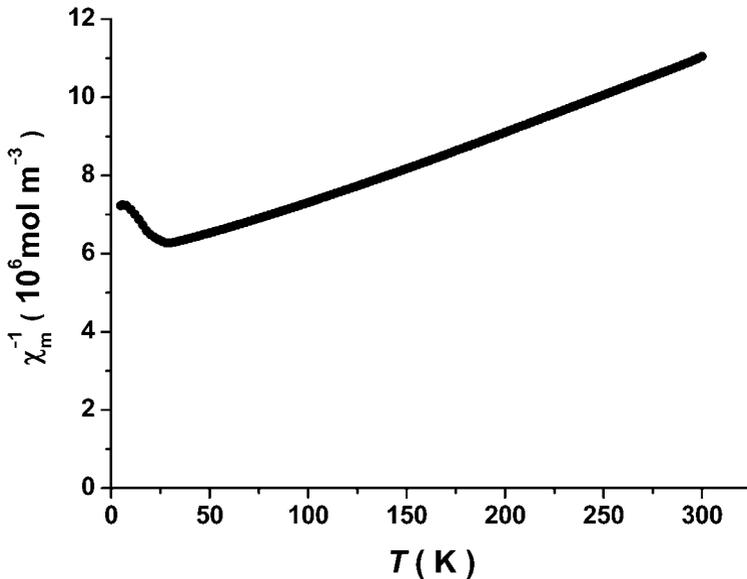


Abbildung 6: Reziprok aufgetragene magnetische Suszeptibilität von MnNCN für $B_0 = 0.5 \text{ T}$ im Bereich von $T = 4\text{--}300 \text{ K}$.

Für Temperaturen oberhalb von 150 K wird *Curie-Weiss*-Verhalten $\chi_m = C/(T-\theta)$ mit $C = 5.367 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und $\theta = -302 \text{ K}$ beobachtet. Das Experiment ergibt einen Wert für $\mu_a = 5.84 \mu_B$; verglichen mit dem zu erwartenden Wert für ein $3d^5$ high-spin-System ist es also um 2.4% verringert (Mn^{2+} , $S = 5/2$, $g = 2$, $C = 5.500 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $\mu_a = g\sqrt{S(S+1)} = 5.92 \mu_B$). Dies kann auf geringe diamagnetische Verunreinigungen durch Zn^{2+} zurückgeführt werden. Der negative Wert für θ und das Maximum der Suszeptibilität bei 28 K sprechen für überwiegend antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Manganionen. Oberhalb von

$T = 30$ K zeigt die Suszeptibilität keine Abhängigkeit von der Flussdichte B_0 ; bei 25 K ist hingegen eine charakteristische Abhängigkeit erkennbar, die das Einsetzen einer magnetischen Ordnung bestätigt. Das high-spin-Verhalten und das Vorliegen einer antiferromagnetischen Ordnung der Manganatome waren bereits durch theoretische Arbeiten vorausgesagt worden.^[35]

Bestimmung der magnetischen Struktur:

Zur Bestimmung der magnetischen Struktur unterhalb der *Néel*-Temperatur wurden zunächst mit dem Instrument SV7 am Forschungszentrum Jülich Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt; die verwendete Wellenlänge betrug $\lambda = 1.0952(4)$ Å. Dabei wurden Daten bei Raumtemperatur sowie bei Temperaturen deutlich unterhalb (4.5 K, 10 K) und im Bereich des durch SQUID-Messungen bestimmten *Néel*-Punktes (28 K) aufgenommen (ab 15 K in 2 K-Schritten bis 35 K). Durch das Auftreten zweier Reflexe unterhalb 28 K, die sich nicht mit den Parametern der kristallographischen Zelle indizieren ließen, wurde die antiferromagnetische Ordnung bestätigt. In Abbildung 7 sind beispielhaft die Messungen für $T = 4.5$ K und $T = 293$ K dargestellt.

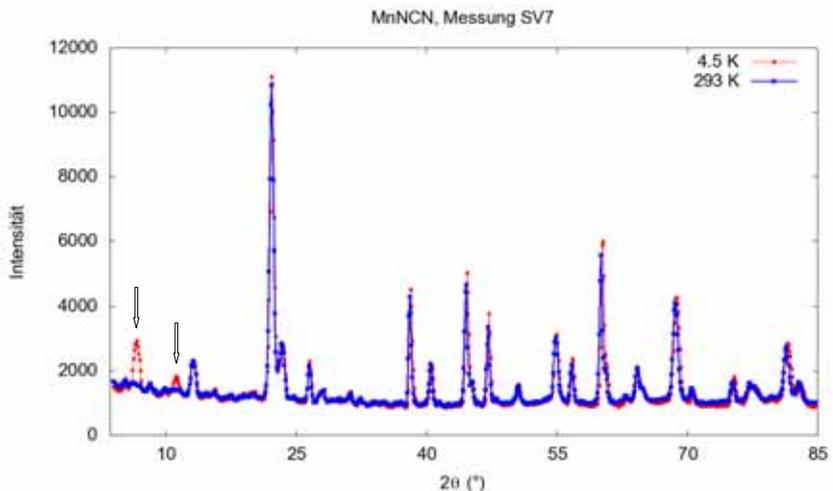


Abbildung 7: Graphische Darstellung der Neutronenbeugungsexperimente am Instrument SV7 bei $T = 4.5$ K (rot) und $T = 293$ K (blau). Die durch die magnetische Struktur bedingten Reflexe sind mit Pfeilen markiert.

Weitere „magnetische“ Reflexe waren zu intensitätsschwach und konnten nicht aus dem Untergrund separiert werden. Die gemessenen Daten reichten nicht zur Bestimmung der Spinanordnung aus; die Auswertung zur Temperaturabhängigkeit der Intensität der „magnetischen“ Reflexe ergab allerdings, dass die beiden beobachteten Reflexe ein unterschiedliches Verhalten zeigten. In Abbildung 8 ist der Bereich von $2\theta = 3\text{--}21^\circ$ für $T = 10\text{ K}, 19\text{ K}, 27\text{ K}$ und 31 K dargestellt.

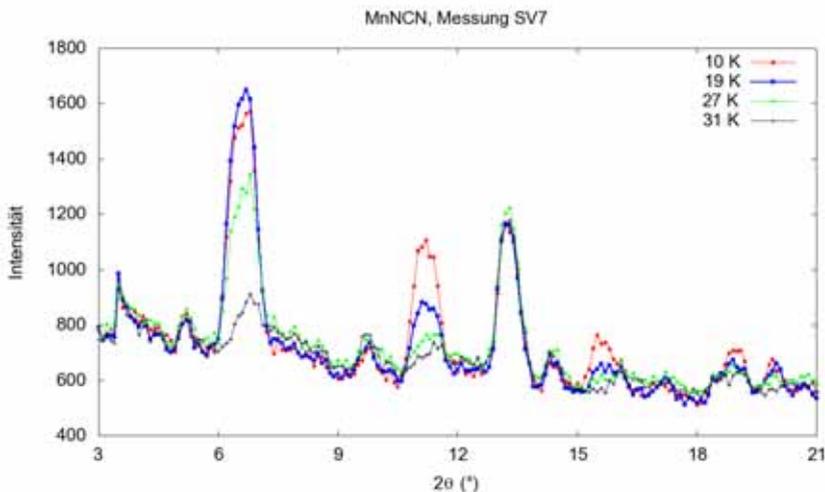


Abbildung 8: Graphische Darstellung der Neutronenbeugungsexperimente am Instrument SV7 bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von $2\theta = 3\text{--}21^\circ$. Die verwendete Wellenlänge betrug $\lambda = 1.0952(4)\text{ \AA}$.

In Abbildung 9 wurde die Intensität der beiden Reflexe gegen die Temperatur aufgetragen und mit der Entwicklung der magnetischen Suszeptibilität verglichen. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass der erste Reflex beim Abkühlen unter 30 K einen starken Anstieg der Intensität zeigt. Dies steht im Einklang mit der Suszeptibilitätsmessung (Abbildung 9, unten), in der unterhalb 30 K eine Abnahme der Suszeptibilität zu beobachten ist. Auch der zweite Reflex zeigt unterhalb 30 K eine leichte Zunahme der Intensität, ein deutlicher Anstieg ist hingegen erst unterhalb 20 K erkennbar. Die Suszeptibilitätskurve zeigt bei diesen Temperaturen signifikante Änderungen der Temperaturabhängigkeit, verdeutlicht durch die Schnittpunkte der Trendlinien aus den unterschiedlichen Bereichen. Offensichtlich liegen hier zwei verschiedene magnetische Ordnungen vor.

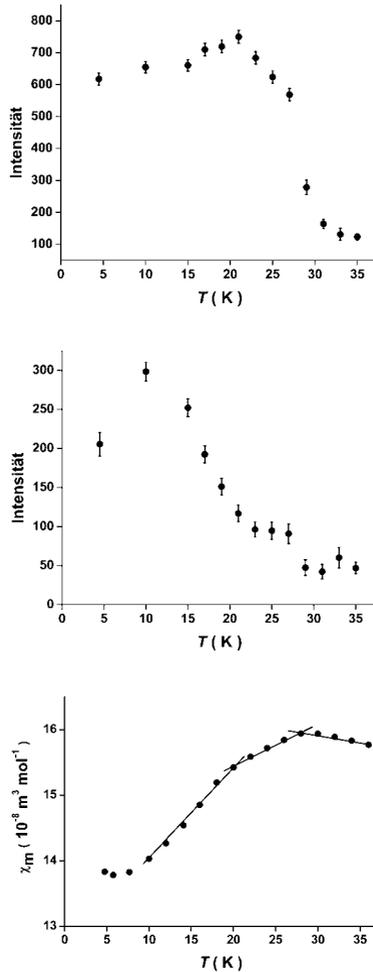


Abbildung 9: Im oberen und mittleren Teil ist die Entwicklung der Intensität der beiden Reflexe $2\theta = 6.6^\circ$ (oben) und $2\theta = 11.2^\circ$ (Mitte) gegen die Temperatur aufgetragen. Im unteren Teil ist die molare Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Anhand der Trendlinien ist die Veränderung der magnetischen Ordnung deutlich erkennbar.

Die am SV7 gemessenen Reflexe reichten nicht aus, um ein Strukturmodell zu entwickeln. Daher wurden weitere Messungen mit polarisierten Neutronen am DNS Instrument in Garching durchgeführt. Die verwendete Wellenlänge betrug $\lambda = 4.74 \text{ \AA}$. Aufgrund begrenzter Messzeit wurden nur zwei Datensätze für $T = 4.5 \text{ K}$ und 20 K erhalten. Die neuen Messungen zeichneten sich durch ein deutlich verbessertes Intensität-zu-Untergrundverhältnis sowie durch eine bessere Auflösung aus; es konnten vier weitere „magnetische Reflexe“ bestimmt und ausgewertet werden, von denen jedoch zwei stark überlappen. Wie aus Abbildung 10 hervorgeht, wurden auch bei diesen Peaks unterschiedliche Intensitätsverhältnisse bei verschiedenen Temperaturen beobachtet.

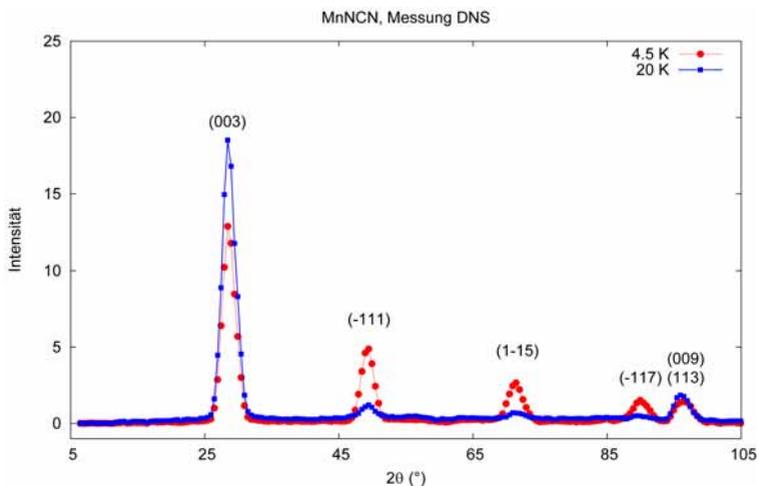


Abbildung 10: Graphische Darstellung der Neutronenbeugungsexperimente am Instrument DNS bei $T = 4.5 \text{ K}$ und 20 K im Bereich von $2\theta = 5\text{--}105^\circ$. Die verwendete Wellenlänge lag bei $\lambda = 4.74 \text{ \AA}$. Die angegebene Indizierung bezieht sich bereits auf die weiter unten beschriebene Strukturlösung. Der in diesem Bereich liegende Kernreflex (vgl. Abbildung 12) ist ausgeblendet.

Die sechs sichtbaren „magnetischen Reflexe“ konnten durch Verdoppelung der Elementarzelle in alle Raumrichtungen indiziert werden. Die Indizierung des ersten Reflexes als (003) legt fest, dass die magnetischen Momente nicht parallel zur c -Achse ausgerichtet sein können; damit wird die hexagonale Symmetrie zerstört.

Die Indizierung der Reflexe bezieht sich daher auf eine trikline Symmetrie, und alle Rechnungen zur Bestimmung der magnetischen Struktur wurden in der Raumgruppe $P1$ durchgeführt. Die beste Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten ist in Abbildung 11 wiedergegeben. Die zugrunde liegenden Parameter sind in Tabelle 8 angegeben; in Tabelle 9 sind die *Bragg*-Lagen sowie die Indizierungen der einzelnen Reflexe aufgelistet. Der Winkel φ bezieht sich auf den Winkel, um den die Spins gegeneinander verkippt sind, vgl. Abbildung 13. Für eine hypothetische ferromagnetische Ordnung innerhalb einer Schicht gilt $\varphi = 0^\circ$.

Tabelle 8: Profilparameter zu den Verfeinerungen der Neutronenbeugungsexperimente am DNS Instrument bei 4.5 K und 20 K. Wegen der geringen Anzahl an Reflexen konnten U , V und W nicht gleichzeitig verfeinert und daher keine Standardabweichung dieser Werte bestimmt werden.

	4.5 K	20 K
Gitterparameter:	$a = 6.68(1) \text{ \AA}$	$a = 6.67(5) \text{ \AA}$
	$c = 28.68(7) \text{ \AA}$	$c = 28.66(7) \text{ \AA}$
Winkel φ	$100.8(4)^\circ$	$46(2)^\circ$
U, V, W	2.24, -2.15, 2.72	1.75, -0.34, 7.48
R_p, R_{Bragg}	0.106, 0.035	0.084, 0.019

Tabelle 9: *Bragg*-Lagen und Indizierungen der „magnetischen Reflexe“, die bei den Neutronenbeugungsexperimenten am Instrument DNS gemessen wurden.

$T = 4.5 \text{ K}$		$T = 20 \text{ K}$		Indizierung ($h \ k \ l$)
<i>Bragg</i> -Lage in 2θ	Intensität	<i>Bragg</i> -Lage in 2θ	Intensität	
28.711°	1567	28.725°	2247	003
49.408°	571	49.514°	125	$\bar{1}11$
71.167°	331	71.271°	61	$1\bar{1}5$
90.288°	215	90.406°	38	$\bar{1}17$
96.113°	123	96.176°	205	009
97.468°	101	97.716°	23	113

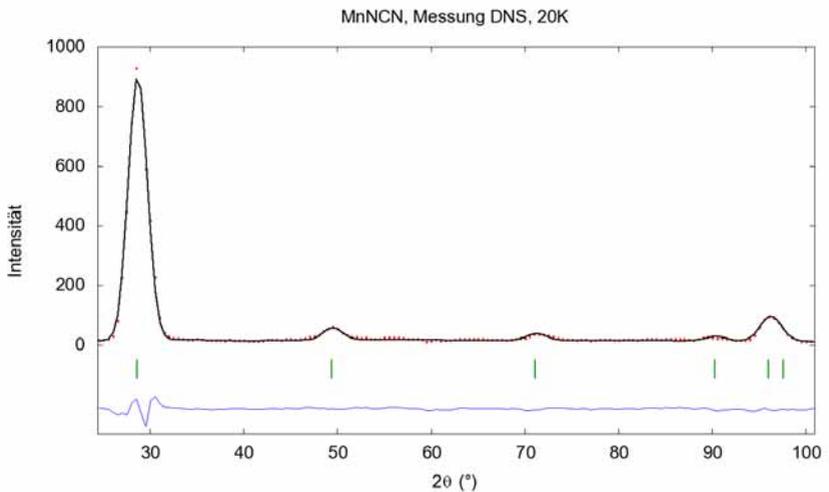
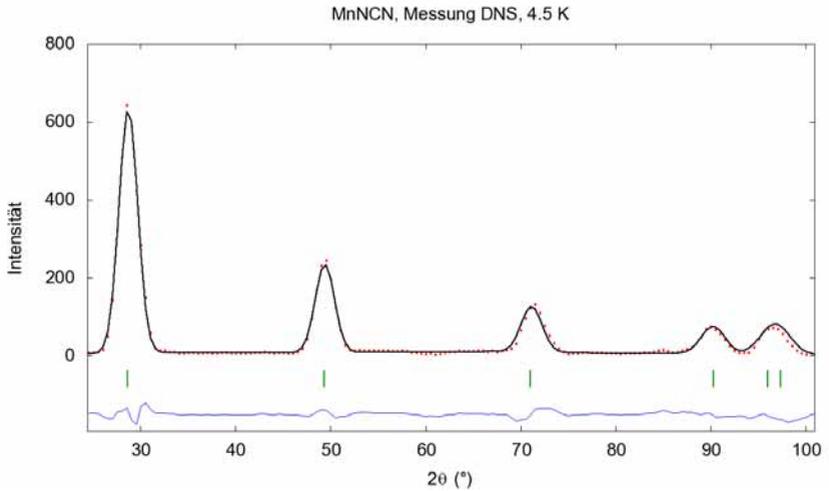


Abbildung 11: Mit dem DNS Instrument gemessene und mit den Parametern aus Tabelle 8 berechnete Neutronenbeugungsdiagramme von MnNCN bei 4.5 K (oben) und 20 K (unten). Unter den Diagrammen sind die Reflexlagen markiert; darunter ist jeweils die Differenzkurve dargestellt.

Die Verfeinerung der mit dem Instrument SV7 gemessenen Daten auf der Grundlage des zuvor entwickelten Strukturmodells gestaltet sich als besonders schwierig, da die schwachen, das Modell bestimmenden Intensitäten aus dem unruhigen Untergrund der SV7-Messung nicht eindeutig hervortreten. Um aber die Größe des Moments der Manganatome zu bestimmen, müssen die kristallographische und die magnetische Phase simultan verfeinert werden, denn die Größe des Moments ist korreliert mit dem Skalenfaktor. Das Ergebnis der Verfeinerung ist in Abbildung 12 dargestellt, das Moment der Manganatome errechnet sich zu $4.72(15) \mu_B$. Für ein freies Mn^{2+} -Ion beträgt der Erwartungswert $\mu_a = gS = 5 \mu_B$ ($g = 2 \mu_B$, $S = 5/2$); die beobachtete Reduktion steht in Einklang mit der Messung der Suszeptibilität (gemessen $\mu_a = 5.84 \mu_B$, Erwartungswert $\mu_a = g\sqrt{S(S+1)} = 5.92 \mu_B$).

Die Werte für μ_a unterscheiden sich, da bei den Messungen unterschiedliche Bedingungen vorlagen. Wird das magnetische Moment aus der *Curie-Weiss*-Geraden berechnet, erhält man die gesamte Länge des magnetischen Vektors. Im Gegensatz dazu kann man aus der Neutronenbeugung nur die Länge der Projektion auf die z-Achse ermitteln. In der Literatur wird diese Unterscheidung in einem Artikel von *Goodenough* mit den Begriffen „effektives paramagnetisches Kationenmoment“ und „(anti-)ferromagnetisches Kationenmoment“ beschrieben.^[49]

Tabelle 10: Struktur- und Profilparameter zu den Verfeinerungen der Neutronenbeugungsexperimente aus Abbildung 12.

	kristallographisch	magnetisch
Anzahl der Reflexe:	55	147
Gitterparameter:	$a = 3.329(3) \text{ \AA}$ $c = 14.247(15) \text{ \AA}$	$a = 6.62(5) \text{ \AA}$ $c = 28.43(25) \text{ \AA}$
Magnetisches Moment:		$4.72(15) \mu_B$
R_p, R_{Bragg}	0.070, 0.108	0.070, 0.246

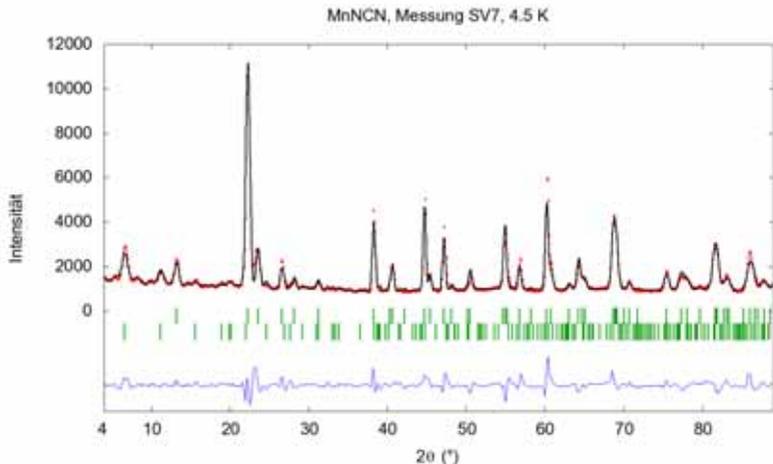


Abbildung 12: Mit dem Instrument SV7 gemessenes und mit den Parametern aus Tabelle 10 berechnetes Neutronenbeugungsdiagramm von MnNCN bei 4.5 K. Unter dem Diagramm sind die Reflexlagen aufgetragen, wobei die obere Reihe für die Kernreflexe steht und die untere Reihe die Reflexlagen der magnetischen Struktur markiert; darunter ist die Differenzkurve dargestellt.

Die magnetische Struktur des MnNCN kann beschrieben werden durch eine anti-ferromagnetische Ordnung der Schichten aus Manganatomen entlang der c -Achse. Innerhalb dieser Schichten sind die Spins senkrecht zur c -Achse ausgerichtet und bilden miteinander einen Winkel φ , der abhängig von der Temperatur ist. Dadurch ergeben sich die beobachteten Unterschiede in den Intensitäten, wie sie in den Abbildungen 10 und 11 zu sehen sind.

Da die Abstände zwischen den Manganatomen innerhalb der Schichten immer gleich sind, muss sich eine Frustration der Spins ergeben. Ausgehend von einer (hypothetischen) ferromagnetischen Ordnung innerhalb einer Schicht (hier gilt also $\varphi = 0^\circ$) werden die magnetischen Momente mit einem bestimmten Winkel φ zueinander ausgerichtet. Bei 20 K erhält man $\varphi = 46(2)^\circ$, bei 4.5 K hingegen $\varphi = 100.8(4)^\circ$. Die unterschiedlichen Anordnungen sowie die beiden magnetischen Elementarzellen sind in Abbildung 13 dargestellt.

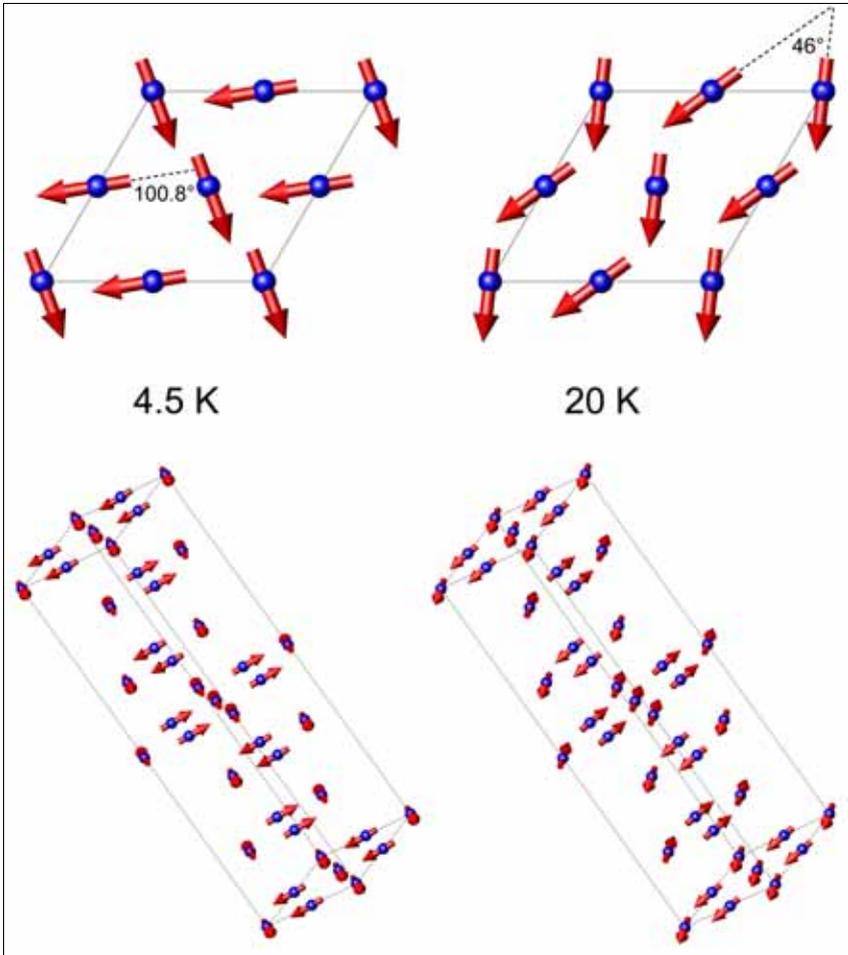


Abbildung 13: Spinorientierung in einer ab -Schicht des Mangancarbodiimids bei $T = 4.5 \text{ K}$ (oben links) und $T = 20 \text{ K}$ (oben rechts). Der Winkel φ zwischen zwei benachbarten magnetischen Momenten ist für beide Temperaturen eingezeichnet. Im unteren Teil der Abbildung sind die magnetischen Elementarzellen bei $T = 4.5 \text{ K}$ (links) und $T = 20 \text{ K}$ (rechts) dargestellt.

Struktur und magnetische Eigenschaften des Mangancarbodiimids lassen sich am besten durch den Vergleich mit den Verbindungen MnO und α -MnS bewerten.^{[50],[51]} Dabei kann man die Magnetstruktur des Manganoxids als Archetyp betrachten, da diese Struktur als allererste mit Hilfe von Neutronenbeugungsexperimenten untersucht und gelöst wurde. Bereits 1951 startete *Shull* erste Experimente unterhalb der *Néel*-Temperatur und erstellte ein Strukturmodell, in dem die kristallographische Elementarzelle in alle Raumrichtungen verdoppelt ist und ferromagnetische Schichten parallel zur [111]-Ebene verlaufen. Benachbarte Schichten sind antiferromagnetisch gekoppelt, und für die magnetischen Momente wird die Ausrichtung parallel zur (001)-Achse angenommen.^[52] Sieben Jahre später wurde dieses Modell von *Roth* berichtigt, so dass die Spins innerhalb der [111]-Ebene liegen. Die Ausrichtung innerhalb der Ebene konnte jedoch nicht aus Pulverdaten bestimmt werden, da die Reflexe aus Symmetriegründen überlappen.

Beim Vergleich der Strukturen von MnO und MnNCN ergeben sich sowohl Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede. Bei beiden Verbindungen kann die Struktur durch ferromagnetische (MnO) bzw. fast ferromagnetische (MnNCN) Schichten aus Mn^{2+} -Ionen beschrieben werden, die entlang der kristallographischen dreizähligen Achse (für MnO (111), für MnNCN (001)) antiferromagnetisch gestapelt sind. MnNCN erhält jedoch einen zusätzlichen Freiheitsgrad für die Orientierung der Spins. Die ferromagnetische Orientierung innerhalb der Mn^{2+} -Schichten entspricht einem Winkel $\varphi = 0^\circ$ (MnO) zwischen den magnetischen Momenten. Bei MnNCN ist jedoch dieser Winkel φ abhängig von der Temperatur; das unterschiedliche Verhalten von MnO und MnNCN ist offensichtlich eine Folge des unterschiedlichen Abstandes zwischen den Manganatomen innerhalb einer Schicht (MnO: 3.13 Å, MnNCN: 3.36 Å). Die Struktur des MnNCN kann auch mit der des $MnCO_3$ verglichen werden.^[53]

Bei der Betrachtung der *Néel*-Punkte der Verbindungen findet man $T_N = 122$ K für MnO,^[50] $T_N = 152.0(8)$ K für α -MnS,^[51] 31.5 K für $MnCO_3$ ^[54] und 28 K für MnNCN; MnNCN und $MnCO_3$ liegen also im gleichen Bereich. Das ist zunächst erstaunlich, da die einzelnen Schichten aus Manganatomen bei MnNCN deutlich weiter voneinander entfernt sind als im $MnCO_3$ (ca. 4.7 Å gegenüber ca. 2.6 Å). Offensichtlich sind aber die Austauschwechselwirkungen zwischen den Schichten über die NCN^{2-} -Einheiten ähnlich stark wie über die CO_3^{2-} -Gruppen, obwohl sich beide Anionen deutlich in ihrer Gestalt voneinander unterscheiden.

5. Cobalt- und Nickelhydrogencyanamid, $\text{Co}(\text{HNCN})_2$ und $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$

5.1 Anmerkungen und Vorbereitungen zur Synthese von $\text{Co}(\text{HNCN})_2$

Die Darstellung von Cobalthydrogencyanamid erfolgt aus Cobalt(II)chlorid und Cyanamid in wässriger Ammoniaklösung, wobei als Zwischenstufe ein Hexamin-cobalt(II)komplex gebildet wird. Da dieser jedoch oxidationsempfindlich ist, muss die Reaktion streng unter Luftausschluss durchgeführt werden. Weiterhin ist es unverzichtbar, dass die als Lösungsmittel verwendete Ammoniaklösung absolut sauerstofffrei ist. Um dies zu gewährleisten wurde die benötigte Lösung selbst hergestellt, indem zunächst entmineralisiertes Wasser unter Rückfluss gekocht wurde, während durch ein Gaseinleitungsrohr Argon in den unteren Teil des zur Hälfte gefüllten Dreihalskolbens eingeblasen wurde; am oberen Teil des Rückflusskühlers war ein Blasenähler montiert, über den ein Gasaustritt möglich war. Nach zwei Stunden wurde unter Argon abgekühlt und anschließend aus einer Druckgasflasche Ammoniak eingeleitet, wobei der Kolben im Eisbad gekühlt werden musste. Nach weiteren zwei Stunden wurde keine weitere Volumenzunahme mehr beobachtet; es konnte also von einer Sättigung der Lösung ausgegangen werden.

5.2 Synthese von $\text{Co}(\text{HNCN})_2$

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 0.80 g (19 mmol) Cyanamid und 0.80 g (3 mmol) Cobalt(II)chloridhexahydrat vorgelegt. Nachdem der Kolben mit einer Schlaucholive mit Hahn verschlossen worden war, wurde die Apparatur unter Schutzgas gesetzt und im Argongegenstrom das Lösungsmittel (15 mL selbst hergestellte konzentrierte Ammoniaklösung) eingefüllt. Es bildete sich eine hellrote Lösung. Um überschüssigen Ammoniak zu vertreiben, wurde ein starker Argonstrom durch die Apparatur geleitet, bis das Produkt vollständig ausgefallen war. Anschließend wurde das Produkt über eine Schutzgasfritte abfiltriert, mit Wasser chloridfrei gewaschen und unter Vakuum getrocknet, wobei Cobalthydrogencyanamid als rotbraunes Pulver erhalten wurde.

5.3 Synthese von $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$

Der dem oben erwähnten Cobalt(II)hexaminkomplex entsprechende Nickelkomplex ist nicht oxidationsempfindlich; daher ist das Arbeiten unter Schutzgas zur Herstellung der Nickelverbindung nicht nötig.

In einem 400 mL Becherglas wurden 1.20 g (5 mmol) Nickel(II)chloridhexahydrat und 1.1 g (26 mmol) Cyanamid vorgelegt und in 20 mL 12.5 %iger Ammoniaklösung aufgelöst. Das Becherglas wurde mit einem Uhrglas abgedeckt und die blaue Lösung über Nacht stehengelassen. Bis zum nächsten Morgen bildete sich ein grüner Niederschlag; die darüber stehende Lösung war farblos. Das erhaltene Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser chloridfrei gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

5.4 Charakterisierung und Struktur von $\text{Co}(\text{HNCN})_2$ und $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$

Röntgendiffraktometrie und Neutronenbeugung:

Zur Aufnahme der Röntgendiffraktogramme wurden die erhaltenen Produkte im Anschluss an die Synthese gemörsert und als Pulverprobe auf einem Flachpräparateträger vermessen. Für Neutronenbeugungsexperimente wurde eine Pulverprobe des $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$ in eine zylindrische Vanadiumküvette (Durchmesser 10 mm, Höhe 30 mm) abgefüllt. Die zugehörigen Diffraktogramme sowie die graphischen Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen sind in den Abbildungen 14 und 15 zu sehen. Die erhaltenen kristallographischen Daten sind zusammen mit den Profilparametern in den Tabellen 11, 12 und 13 zusammengefasst.

Tabelle 11: Kristallographische Daten von Cobalt- und Nickelhydrogencyanamid. Die angegebenen Werte für Ni(HNCN)₂ stammen aus gekoppelten Verfeinerungen von Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten.

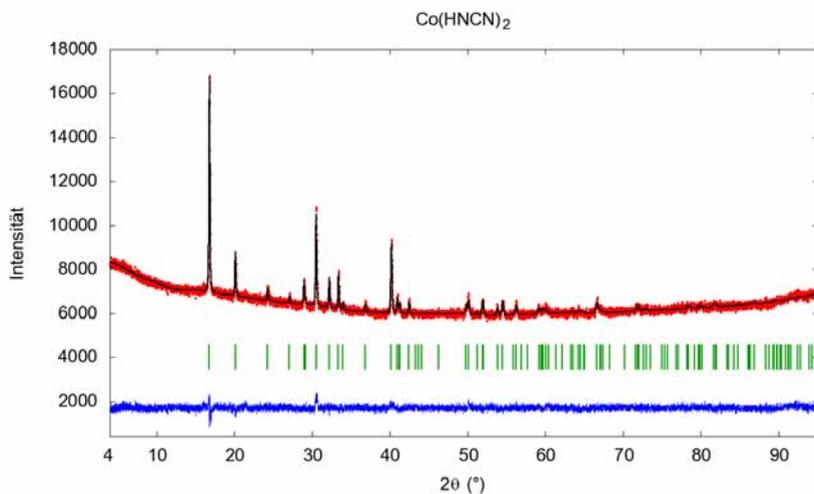
Chemische Formel	Co(HNCN) ₂	Ni(HNCN) ₂
Molare Masse:	141.00 g/mol	140.76 g/mol
Farbe und Form:	rotbraunes Pulver	hellgrünes Pulver
Gitterparameter:	$a = 6.572(1) \text{ \AA}$ $b = 8.805(2) \text{ \AA}$ $c = 3.267(1) \text{ \AA}$	$a = 6.457(2) \text{ \AA}$ $b = 8.768(3) \text{ \AA}$ $c = 3.230(1) \text{ \AA}$
Zellvolumen:	189.04(2) Å ³	182.89(4) Å ³
Raumgruppe:	<i>Pnmm</i> (Nr. 58)	<i>Pnmm</i> (Nr. 58)
Formeleinheiten:	2	2

Tabelle 12: Profilparameter zu den Verfeinerungen in den Abbildungen 14 und 15.

	Co(HNCN) ₂	Ni(HNCN) ₂
Röntgen:		
Diffraktometer:	Stoe STADI P	Stoe STADI P
Probenform:	Flachpräparat	Flachpräparat
Messbereich:	4–95° in 2θ	4–120° in 2θ
Schrittweite:	0.01° in 2θ	0.01° in 2θ
Anzahl der Reflexe:	109	178
R_p, R_{Bragg} :	0.012, 0.116	0.025, 0.060
Neutronen:		
Diffraktometer:	-	SV7
Probenhalter:	-	Vanadiumküvette
Wellenlänge:	-	1.0952(4) Å
Messbereich:	-	9–76° in 2θ
Schrittweite:	-	0.10° in 2θ
Anzahl der Reflexe:	-	165
R_p, R_{Bragg} :	-	0.025, 0.185

Tabelle 13: Atomlagen für Cobalt- und Nickelhydrocyanamid.

Atom	Lage	x	y	z	B (Å ²)
Co	2a	0	0	0	1.9(1)
N1	4g	0.294(3)	0.525(5)	0	2.5(4)
N2	4g	0.091(4)	0.769(4)	0	0.4(4)
C	4g	0.816(5)	0.349(4)	0	1.9(2)
Ni	2a	0	0	0	0.9(1)
N1	4g	0.288(4)	0.530(5)	0	1.2(3)
N2	4g	0.083(5)	0.776(4)	0	1.2(4)
C	4g	0.830(7)	0.339(5)	0	1.0(4)
H	4g	0.777(19)	0.550(15)	0	2.2(9)

**Abbildung 14:** Gemessenes und mit den Parametern aus den Tabellen 11, 12 und 13 berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von Co(HNCN)₂. Unter dem Diagramm sind die Reflexlagen markiert; darunter ist die Differenzkurve dargestellt.

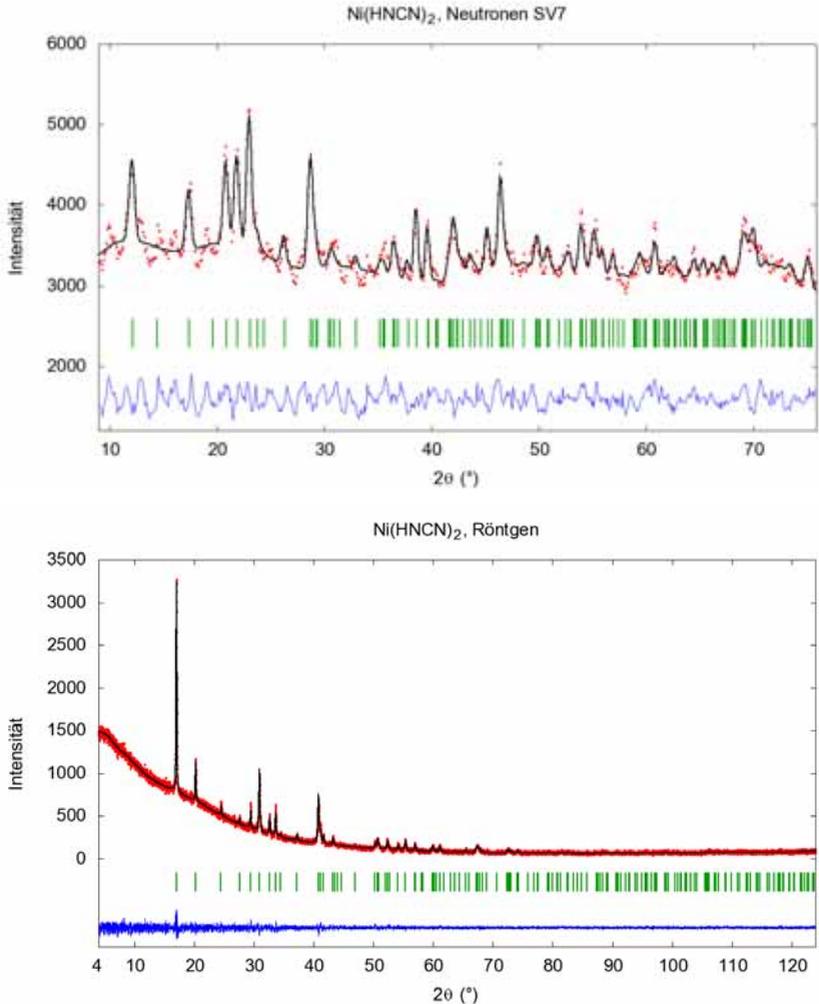


Abbildung 15: Gemessenes und mit den Parametern aus den Tabellen 11, 12 und 13 berechnetes Neutronenbeugungsdiagramm (oben) bzw. Röntgenbeugungsdiagramm (unten) von Ni(HCN)₂. Unter den Diagrammen sind die Reflexlagen markiert; darunter ist jeweils die Differenzkurve dargestellt.

Die Kristallstruktur der $M(\text{HNCN})_2$ -Phasen kann mit Hilfe einer primitiven orthorhombischen Elementarzelle beschrieben werden, wobei nur durch die Metallatome ein innenzentriertes Bravaisgitter aufgebaut wird. Jedes Metallatom wird von sechs Stickstoffatomen koordiniert; dabei gehören vier Stickstoffatome zu Aminogruppen und zwei zu Nitrilgruppen, vgl. Abbildung 16 (links). Die ermittelten M–N-Abstände betragen $4 \times 2.134(5)$ Å und $2 \times 2.122(9)$ Å für $M = \text{Co}$ bzw. $4 \times 2.133(6)$ Å und $2 \times 2.035(11)$ Å für $M = \text{Ni}$. Die experimentellen M–N-Bindungslängen sind also nur 0.08 Å (Cobaltphase) bzw. 0.05 Å (Nickelphase) kürzer als erwartet, wenn effektive Ionenradien (high-spin für Co^{2+}) zugrunde gelegt werden.^[55] Die High-spin-Konfiguration für Co^{2+} wird dadurch bestätigt, dass keine Veränderung der Bindungslängen vorliegt, die auf einer Jahn–Teller-Verzerrung der Oktaeder basieren würde. Wie in Abbildung 16 (rechts) deutlich zu erkennen ist, sind die leicht gestauchten Oktaeder untereinander kantenverknüpft entlang der c -Achse, während sie in den übrigen Richtungen isoliert sind.

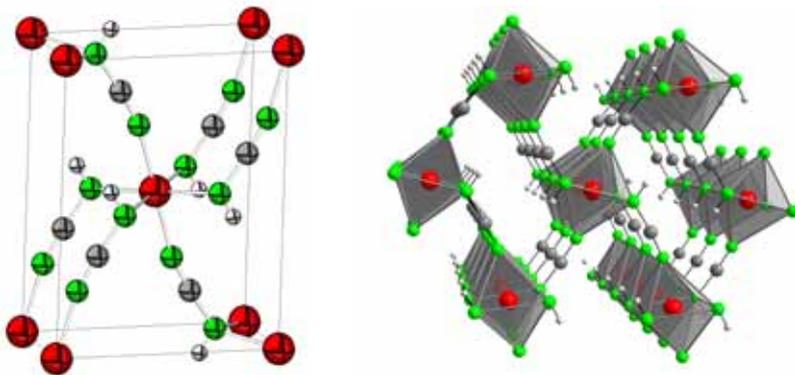


Abbildung 16: Links: Kristallstruktur für $M(\text{HNCN})_2$ mit $M (= \text{Co, Ni})$ Atomen als rote, C als graue, N als grüne und H als weiße Kugeln. Die Position der Wasserstoffatome wurde aus Neutronenbeugungsexperimenten an der Nickelphase bestimmt. Rechts: Verknüpfung der Oktaeder untereinander für die beiden isotypen Phasen.

Die NCN-Gestalt der HNCN⁻-Einheiten ist leicht gebogen (177.5(2)° für M = Co und 175.7(2)° für M = Ni); die Hydrogencyanamidianionen sind in Zickzacklinien angeordnet und verlaufen in *b*-Richtung. Die Wasserstoffatome sind an N1-Stickstoffatome gebunden und befinden sich in Hohlräumen der Struktur. Jedes zu einer Aminogruppe gehörende Stickstoffatom (N1) ist an ein Wasserstoffatom und zwei Metallionen gebunden, während jedes Stickstoffatom einer Nitrilgruppe (N2) nur eine Bindung zu einem Metallion besitzt; diese Koordination ist typisch für Cyanamidionen. Ein weiteres Indiz für die vorliegende Cyanamidform sind die unterschiedlichen Bindungslängen zwischen dem Kohlenstoffatom und N1 bzw. N2 (siehe Tabelle 14). Für C–N1 liegen die Werte im charakteristischen Bereich einer CN-Einfachbindung, bei C–N2 entspricht die Bindungslänge einer Dreifachbindung. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie (s. u.).

Tabelle 14: Ausgesuchte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) in Co(HNCN)₂ und Ni(HNCN)₂ mit Standardabweichungen in Klammern.

	Co(HNCN) ₂	Ni(HNCN) ₂
d(M–N1)	2.134(5)	2.133(6)
d(M–N2)	2.122(9)	2.035(11)
d(C–N1)	1.33(2)	1.38(2)
d(C–N2)	1.20(2)	1.15(2)
d(H–N1)		0.81(4)
∠(N1–M–N1)	80.1(5)	81.6(5)
∠(N1–M–N1)	99.9(3)	98.4(2)
∠(N1–M–N2)	94.7(5)	93.0(6)
∠(N1–M–N2)	85.3(6)	87.0(6)
∠(N2–M–N2)	180.0(4)	180.0(9)
∠(N1–C–N2)	177.5(2)	175.7(2)
∠(C–N1–H)		116(5)
∠(Ni–N1–H)		103(4)

IR-Spektren:

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurden die Proben der erhaltenen Produkte mit wasserfreiem Kaliumbromid vermengt und zu Presslingen verarbeitet. Anschließend wurden die Spektren im Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} vermessen. Für $\text{Co}(\text{HNCN})_2$ wurden Banden bei $\nu(\text{NH}) = 3295 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{NCN}) = 2210 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{CHN}) = 1200 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{NCN}) = 1165 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{NCN}) = 625 \text{ cm}^{-1}$ und $\gamma(\text{NCN}) = 560 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Für $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$ wurden die entsprechenden Banden gemessen. Es ergaben sich folgende Werte: $\nu(\text{NH}) = 3300 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{NCN}) = 2215 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{CHN}) = 1210 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{NCN}) = 1160 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{NCN}) = 635 \text{ cm}^{-1}$ und $\gamma(\text{NCN}) = 570 \text{ cm}^{-1}$. Von besonderer Bedeutung ist dabei $\nu_{\text{s}}(\text{NCN}) = 1165 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 1160 cm^{-1} , da hierdurch die Cyanamidform eindeutig belegt wird. Bei einem Carbodiimid dürfte dieses Signal nicht auftreten, da in diesem Fall die Schwingung IR-inaktiv ist.^[47] Weiterhin ist aus den IR-Spektren erkennbar, dass keine Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden, da die entsprechenden $\nu(\text{NH})$ -Banden bei ca. 3300 cm^{-1} scharf ausgebildet und nicht stark verbreitert sind, wie man es typischerweise bei Wasserstoffbrückenbindungen beobachten kann.

5.5 Magnetische Eigenschaften

Das magnetische Verhalten von Cobalt- und Nickelhydrogencyanamid wurde mit einem SQUID-Magnetometer im Bereich von $T = 2\text{--}300 \text{ K}$ bei einer angelegten Flussdichte von $B_0 = 0.5 \text{ T}$ untersucht. In Abbildung 17 ist die Entwicklung der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur aufgetragen. Dabei ist erkennbar, dass beide Verbindungen bei tiefen Temperaturen ferromagnetisches Verhalten zeigen. Die Curie-Temperatur liegt bei 10 K für $\text{Co}(\text{HNCN})_2$ bzw. 30 K für $\text{Ni}(\text{HNCN})_2$.

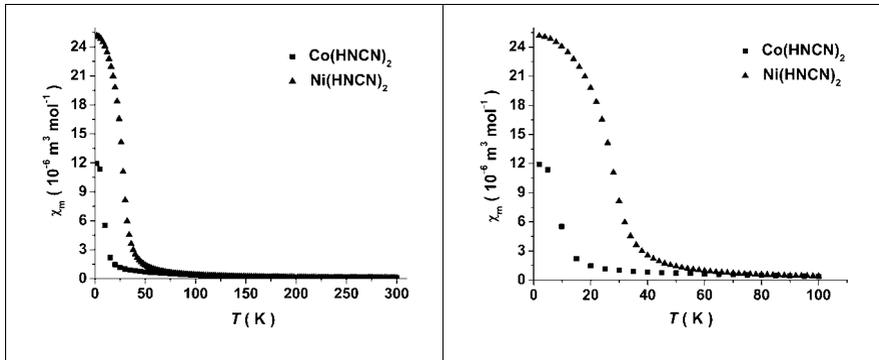


Abbildung 17: Magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur für Cobalt- und Nickelhydrogencyanamid bei $B_0 = 0.5$ T. Links: $T = 2\text{--}300$ K; rechts: $T = 2\text{--}100$ K.

6. Cobalt- und Nickelcarbodiimid, CoNCN und NiNCN

6.1 Synthese von CoNCN und NiNCN

0.20 g Cobalt- bzw. Nickelhydrogencyanamid wurden unter Argon mit einer Mischung aus Kaliumchlorid und Lithiumchlorid (54:46, Smp. = 352°C) vermengt und in ein Korundschiffchen gefüllt. Dieses wurde in eine Glasampulle gestellt, welche anschließend evakuiert und zur Hälfte in einen Röhrenofen geschoben wurde. Das Ampullenende mit dem Reaktionsschiffchen wurde über Nacht auf 330°C erhitzt; am nächsten Morgen wurde die Temperatur auf 400°C erhöht. Nach 24 Stunden wurde der Ofen abgeschaltet und das Reaktionsgemisch langsam abgekühlt. Anschließend wurde der Schmelzkuchen mit Wasser aufgelöst und das Produkt mit Wasser chloridfrei gewaschen. Nach dem Trocknen wurde Cobaltcarbodiimid als orange-braunes bzw. Nickelcarbodiimid als hellbraunes Pulver erhalten. Unter dem Mikroskop waren jeweils Einkristalle in Form hexagonaler Plättchen erkennbar.

6.2 Charakterisierung und Struktur von CoNCN und NiNCN

Röntgendiffraktometrie an Pulverproben und Einkristallen:

Zur Aufnahme der Pulverdiffraktogramme wurden die erhaltenen Produkte im Anschluss an die Synthese gemörsert und auf einem Flachpräparateträger vermessen. Für Einkristallmessungen wurden einzelne Kristalle unter dem Mikroskop ausgesucht und in Glaskapillare überführt. Die erhaltenen kristallographischen Daten sind zusammen mit den Details zu den Messungen sowie den Profilparametern in den Tabellen 15, 16, 17 und 18 zusammengefasst.

Tabelle 15: Kristallographische Daten sowie Details zur Durchführung der Einkristallmessungen und der Strukturverfeinerung für CoNCN und NiNCN.

Chemische Formel	CoNCN	NiNCN
Molare Masse:	98.96 g/mol	98.72 g/mol
Farbe und Form:	orangebraun, hexagonale Plättchen	hellbraun, hexagonale Plättchen
Gitterparameter:	$a = 3.2129(4) \text{ \AA}$ $c = 9.3902(2) \text{ \AA}$	$a = 3.1533(8) \text{ \AA}$ $c = 9.272(3) \text{ \AA}$
Zellvolumen:	$83.95(2) \text{ \AA}^3$	$79.85(4) \text{ \AA}^3$
Raumgruppe:	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)
Formeleinheiten:	2	2
Diffraktometer:	Bruker Smart Apex CCD	Bruker Smart Apex CCD
Strahlung:	Mo K α	Mo K α
Anzahl der Reflexe:	1547 (gesamt) 99 (unabhängig)	1493 (gesamt) 94 (unabhängig)
Messbereich (θ_{\max})	35.82°	35.99°
Oktanten:	$-5 \leq h \leq 5$ $-5 \leq k \leq 5$ $-15 \leq l \leq 15$	$-5 \leq h \leq 5$ $-5 \leq k \leq 5$ $-14 \leq l \leq 14$
Kristallgröße:	$0.08 \times 0.06 \times 0.03 \text{ mm}^3$	$0.04 \times 0.04 \times 0.01 \text{ mm}^3$
Absorptionskoeffizient:	9.675 mm^{-1}	11.574 mm^{-1}
Min. und max. Transmission:	0.511; 0.7601	0.655; 0.893
Strukturverfeinerung:	SHELXL 97	SHELXL 97
$R_1, \omega R_2, :$	0.0158, 0.0389	0.1045, 0.1638

Tabelle 16: Atomlagen für Cobalt- und Nickelcarbodiimid.

Atom	Lage	x	y	z
Co	2a	0	0	0
C	2c	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}$
N	4f	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.3805(3)
Ni	2a	0	0	0
C	2c	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}$
N	4f	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.383(2)

Tabelle 17: Isotrope und anisotrope ($U_{23} \equiv U_{12} \equiv 0$) Auslenkungsparameter für CoNCN und NiNCN in \AA^2 . Bei NiNCN gelang wegen der schlechteren Qualität des Einkristalls nur die isotrope Verfeinerung für Kohlenstoff und Stickstoff.

Atom	U_{iso}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}
Co	0.00878(15)	0.00947(17)	0.00947(17)	0.0074(2)	0.00473(9)
C	0.0108(4)	0.0085(9)	0.0085(9)	0.0101(14)	0.0042(5)
N	0.0090(6)	0.0117(6)	0.0117(6)	0.0088(9)	0.0059(3)
Ni	0.0068(8)	0.0075(9)	0.0075(9)	0.0054(12)	0.0037(5)
C	0.005(4)	-	-	-	-
N	0.006(3)	-	-	-	-

Tabelle 18: Parameter zu den Verfeinerungen der Pulverdiffraktogramme in Abbildung 18.

	CoNCN	NiNCN
Diffraktometer:	Stoe STADI P	Stoe STADI P
Probenform:	Flachpräparat	Flachpräparat
Messbereich, Schrittweite:	10–120°, 0.01° in 2 θ	10–130°, 0.01° in 2 θ
Anzahl der Reflexe:	38	42
R_p , R_{Bragg} :	0.026, 0.300	0.030, 0.060

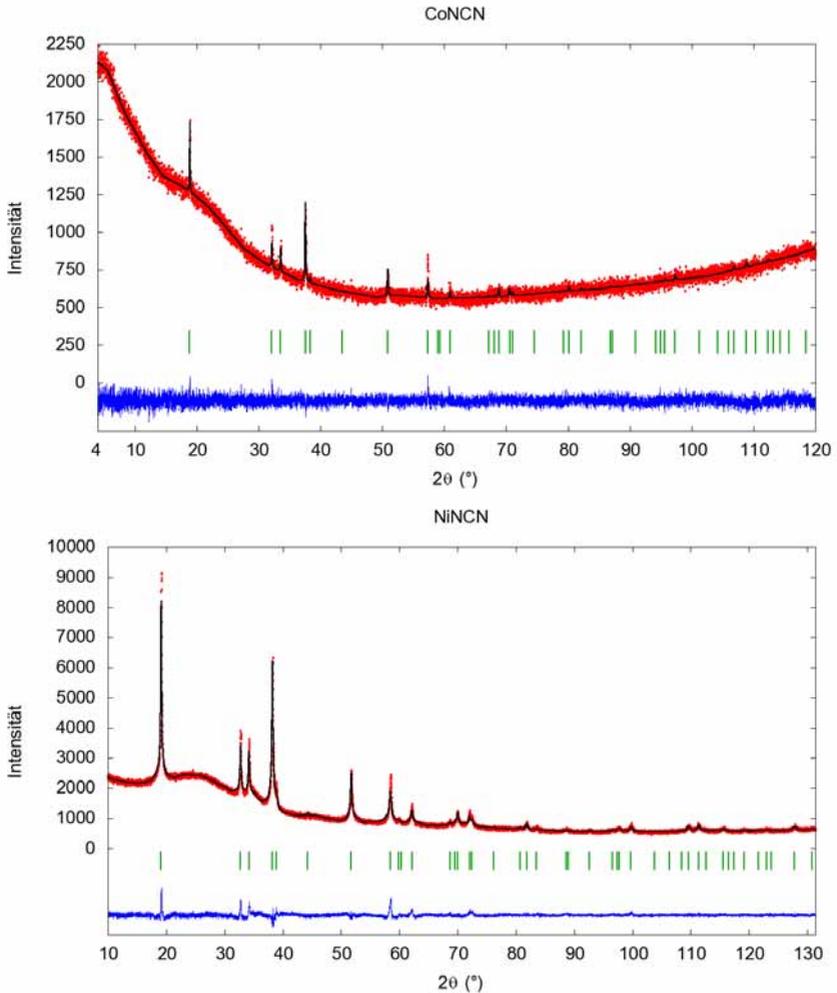


Abbildung 18: Gemessene und mit den Parametern aus den Tabellen 15, 16 und 18 berechnete Röntgenbeugungsdiagramme von CoNCN (oben) und NiNCN (unten). Unter den Diagrammen sind die Reflexlagen markiert; darunter ist jeweils die Differenzkurve dargestellt.

Die Kristallstruktur der MNCN-Phasen kann formal als Schichtstruktur bezeichnet werden, in der die Schichten abwechselnd aus M^{2+} - und NCN^{2-} -Ionen gebildet werden. Es bestehen also durchaus Ähnlichkeiten zur MnNCN-Phase, obwohl die

Anordnung der Metallionen nicht gleich ist, wie aus den unterschiedlichen Raumgruppen ersichtlich ist (s.o.). Die Struktur für CoNCN und NiNCN entspricht dem NiAs-Typ, wobei das Kohlenstoffatom die Position des Arsens einnimmt. Dadurch ergeben sich einerseits eine oktaedrische Koordination der Metallionen und eine trigonalprismatische Umgebung für die NCN^{2-} -Einheiten, andererseits ist die Struktur entlang der c -Achse gestreckt, da die NCN^{2-} -Einheiten parallel zu dieser Richtung verlaufen, vergleiche Abbildung 19.

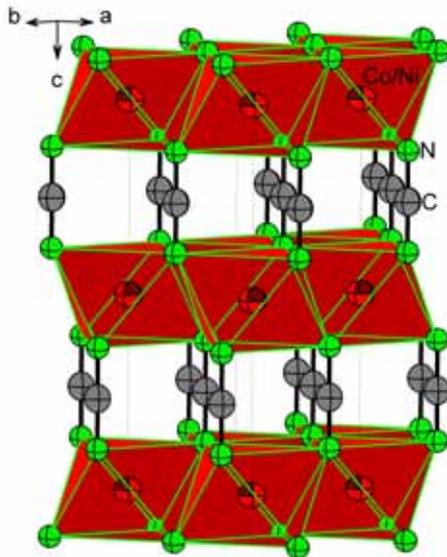


Abbildung 19: Kristallstruktur von CoNCN und NiNCN mit oktaedrischer Koordination der Metallionen (rot) durch Stickstoff (grün). Kohlenstoff (grau) ist als thermische Ellipsoide mit 99% Wahrscheinlichkeit dargestellt bezogen auf die anisotrop verfeinerte Struktur des CoNCN.

Alternativ kann die Struktur beschrieben werden durch Schichten parallel zur ab -Ebene aus Kationen, die sich auf *Wyckoff*-Position $2a$ befinden. Jedes Metallion ist umgeben von sechs Stickstoffatomen auf Position $4f$, die ein leicht gestauchtes Oktaeder bilden. Die $M-N$ -Abstände sind dabei etwas kürzer (0.03 \AA) als die Summen der effektiven Ionenradien.^[55] Die NCN^{2-} -Einheiten sind parallel zur c -Achse angeordnet und trigonalprismatisch durch Metallionen koordiniert. Die

Anionen sind streng linear ($\text{N}-\text{C}-\text{N} = 180^\circ$), was sich in der Symmetrie der Raumgruppe widerspiegelt: Das Kohlenstoffatom fällt genau mit dem Inversionszentrum zusammen, so dass die beiden Stickstoffatome von nur einer *Wyckoff*-Position generiert werden. Daraus ergibt sich, dass die Längen der C=N-Bindungen genau gleich sind (1.226(2) Å für M = Co und 1.233 Å für M = Ni). Dieser Befund steht in Einklang mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie (s.u.).

IR-Spektren:

Das IR-Spektrum der beiden erhaltenen Substanzen wurde durch Vermessen als KBr-Presslinge erhalten. Dazu wurden die Proben der erhaltenen Produkte mit wasserfreiem Kaliumbromid vermengt und anschließend gepresst. Die Aufnahme der Spektren erfolgte im Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} . Für CoNCN wurden Banden bei $\nu_{\text{as}}(\text{NCN}) = 2090\text{ cm}^{-1}$ und $\delta(\text{NCN}) = 650\text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Für NiNCN ergaben sich Banden bei $\nu_{\text{as}}(\text{NCN}) = 2040\text{ cm}^{-1}$ und $\delta(\text{NCN}) = 660\text{ cm}^{-1}$. Verglichen mit literaturbekannten Carbodiimiden liegen die Werte also in den erwarteten Bereichen.^[32] Es wurde kein Signal beobachtet, dass einer Schwingung ν_s zugeordnet werden könnte; es kann also ausgeschlossen werden, dass die NCN^{2-} -Anionen in der Cyanamidform vorliegen.

6.3 Magnetische Eigenschaften

Das magnetische Verhalten von Cobalt- und Nickelcarbodiimid wurde mit einem SQUID-Magnetometer im Bereich von 100–400 K bei angelegten Flussdichten im Bereich von $B_0 = 0.005\text{--}0.5\text{ T}$ untersucht. In Abbildung 20 sind beispielhaft die Ergebnisse für $B_0 = 0.5\text{ T}$ wiedergegeben. Verglichen mit isolierten oktaedrischen Komplexen ist die molare Suszeptibilität aufgrund antiferromagnetischer Wechselwirkungen deutlich verringert. So findet man für verdünnte Co(II)-Systeme (high-spin, $S = 3/2$) μ_{eff} -Werte zwischen vier und fünf, während im Festkörper bei CoNCN geringere Werte bestimmt werden, z.B. bei 400 K nur $\mu_{\text{eff}} = 3.74$. Für verdünnte Ni(II)-Systeme ($S = 1$) ist $\mu_{\text{eff}} \approx 3$ zu erwarten, doch für NiNCN wird lediglich $\mu_{\text{eff}} = 1.97$ bei 400 K erreicht. Weiterhin sprechen die Maxima der Suszeptibilität bei relativ hohen Temperaturen (255 K für M = Co, 360 K für M = Ni) für sehr starke antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Metallionen.

Das magnetische Verhalten der Carbodiimide entspricht somit qualitativ den Eigenschaften der jeweiligen Oxide CoO bzw. NiO, die ebenfalls antiferromagnetisch sind ($T_N = 293$ K für CoO und $T_N = 620$ K für NiO). Auch für diese Verbindungen werden die hohen Werte für μ_{eff} nicht erreicht, die sich für verdünnte Systeme beobachten lassen (3.6 für CoO und 2.0 für NiO bei der jeweiligen *Néel*-Temperatur).^[56]

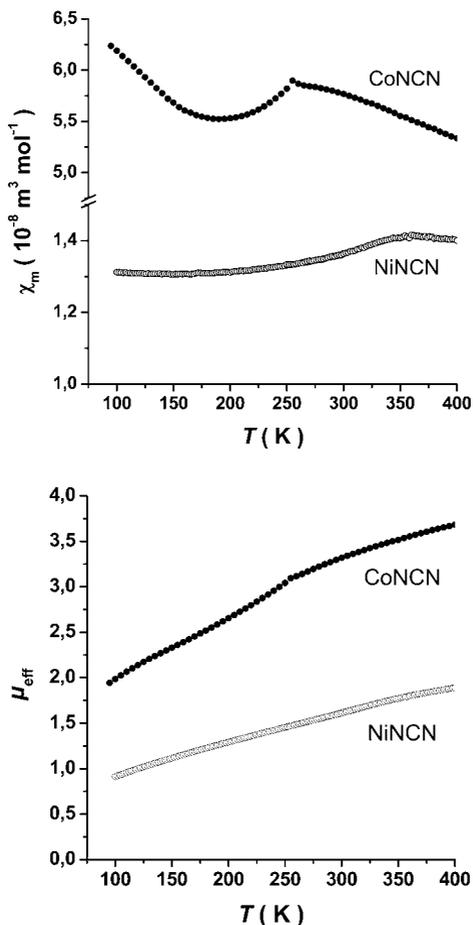


Abbildung 20: Verlauf der molaren magnetischen Suszeptibilität (oben) und des effektiven Moments (unten) als Funktionen der absoluten Temperatur. Beide Diagramme beziehen sich auf Messungen bei einer angelegten Flussdichte $B_0 = 0.5$ T.

7. Cadmiumcarbodiimid, CdNCN

Cadmiumcarbodiimid wurde erstmals 1954 von *Bolis-Canella* durch Reaktion von Cyanamid und Cadmiumacetat in wässriger Ammoniaklösung hergestellt.^[57] *Baldinozzi* et al. veröffentlichten 2001 einen ersten Vorschlag für die Struktur der Verbindung.^[26] Die hier präsentierte Syntheseroute ist gegenüber der in der Literatur beschriebenen Darstellung leicht modifiziert.

7.1 Synthese von CdNCN

In einem 150 mL Becherglas wurden 2.05 g (10 mmol) Cadmiumchloridmonohydrat in 30 mL Wasser gelöst. Zu dieser klaren Lösung wurden 5 mL 25 %ige Ammoniaklösung zugegeben, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete; dieser löste sich durch Zugabe von weiteren 5 mL Ammoniaklösung wieder auf. Anschließend wurde eine Lösung von 0.55 g (10 mmol) Cyanamid in 5 mL Wasser zugegeben, wobei sich erneut ein weißer Niederschlag bildete. Nachdem noch 25 mL Ammoniaklösung zugesetzt worden waren, wurde die Suspension eine Stunde lang gerührt. Anschließend wurde das Produkt abfiltriert, mit Wasser chloridfrei gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

7.2 Charakterisierung und Struktur von CdNCN

Röntgendiffraktometrie:

Das erhaltene Cadmiumcarbodiimid wurde im Anschluss an die Synthese gemörsert und als Pulverprobe vermessen. Das zugehörige Diffraktogramm sowie das Ergebnis der Rietveldverfeinerung sind in Abbildung 21 zu sehen. Die erhaltenen kristallographischen Daten sind zusammen mit den Profilparametern in den Tabellen 19 und 20 zusammengefasst.

Tabelle 19: Kristallographische Daten von Cadmiumcarbodiimid und Profilparameter zur Verfeinerung in Abbildung 21.

Chemische Formel:	CdNCN
Molare Masse:	152.44 g · mol ⁻¹
Farbe und Form:	weißes Pulver
Gitterparameter:	$a = 3.541(1) \text{ \AA}$ $c = 14.54(5) \text{ \AA}$
Zellvolumen:	157.91(7) Å ³
Diffraktometer:	Stoe STADI P
Probenform:	Flachpräparat
Messbereich:	5–125° in 2θ
Schrittweite:	0.01° in 2θ
Raumgruppe:	$R\bar{3}m$ (Nr. 166)
Formeleinheiten:	3
Temperatur:	293(2) K
U, V, W	-0.2(1), 0.8(1), -0.10(1)
η	0.70(6)
R_{Profil}	0.048
R_{Bragg}	0.097

Tabelle 20: Atomlagen für Cadmiumcarbodiimid.

Atom	Lage	x	y	z	$B \text{ (\AA}^2\text{)}$
Cd	3a	0	0	0	0.7(1)
C	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	1.3(9)
N	6c	0	0	0.586(2)	0.5(4)

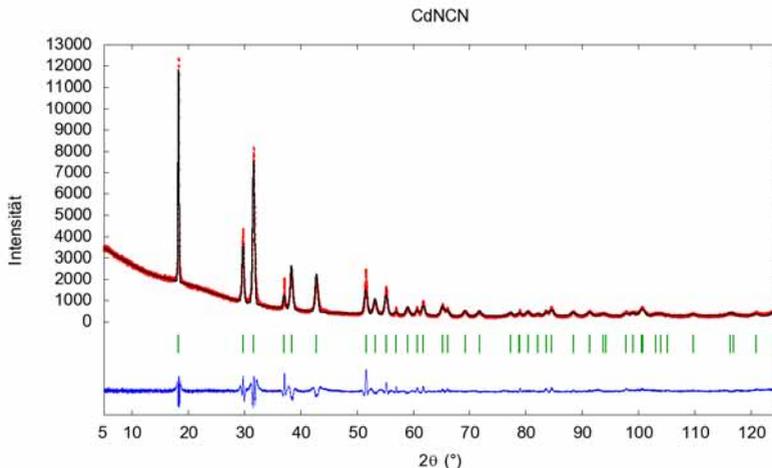


Abbildung 21: Gemessenes und mit den Parametern aus den Tabellen 17 und 18 berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von CdNCN. Unter dem Diagramm sind die Reflexlagen markiert; darunter ist die Differenzkurve dargestellt.

Schwingungsspektren:

Zur Aufnahme des IR-Spektrums wurde eine Probe der Substanz mit wasserfreiem Kaliumbromid vermengt und zu einem Pressling verarbeitet. Im Anschluss wurde das Spektrum im Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} vermessen (siehe Abbildung 22 oben). Die Absorptionsbanden lagen bei $\nu_{\text{as}}(\text{NCN}) = 2115 \text{ cm}^{-1}$ (stark verbreitert, mit einer Schulter bei $\nu_{\text{as}}(\text{NCN}) = 2070 \text{ cm}^{-1}$) und $\delta(\text{NCN}) = 655 \text{ cm}^{-1}$. Diese Werte liegen jeweils in den Bereichen, die für die übrigen Carbodiimide in dieser Arbeit bestimmt wurden; ein Signal, das einer Schwingung ν_{s} zugeordnet werden könnte, wurde nicht beobachtet.

Für die Aufnahme des *Raman*-Spektrums wurde eine Probe in einen Aluminiumhalter gepresst und anschließend im Bereich von 200 bis 3500 cm^{-1} vermessen. Es wurden Signale bei 1356 cm^{-1} und 1262 cm^{-1} beobachtet. Diese beziehen sich auf die symmetrische Streckerschwingung ν_{s} ; das zu erwartende einzelne Signal wird durch *Fermi*-Resonanz zu zwei Banden aufgespalten.^{[58], [59]} Dieses Verhalten ist analog zu Beobachtungen, die für das CO_2 -Molekül gemacht wurden und mit dem das Carbodiimidanion isoelektronisch ist.

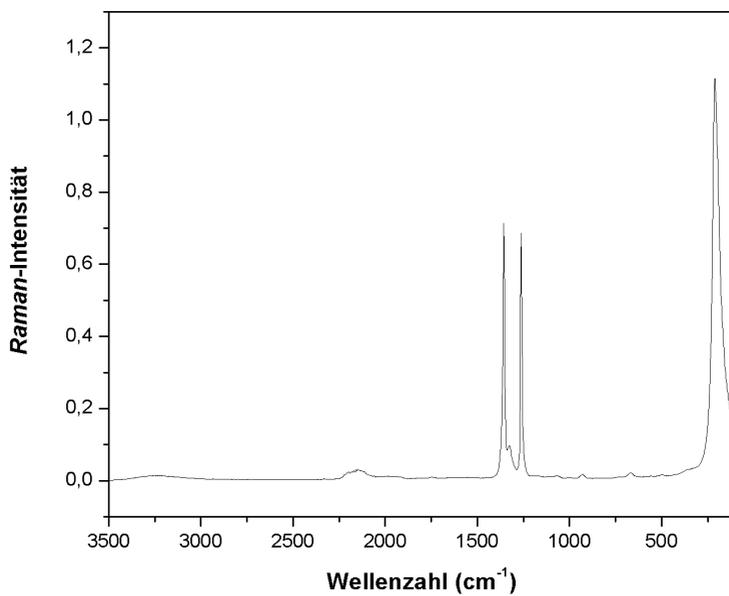
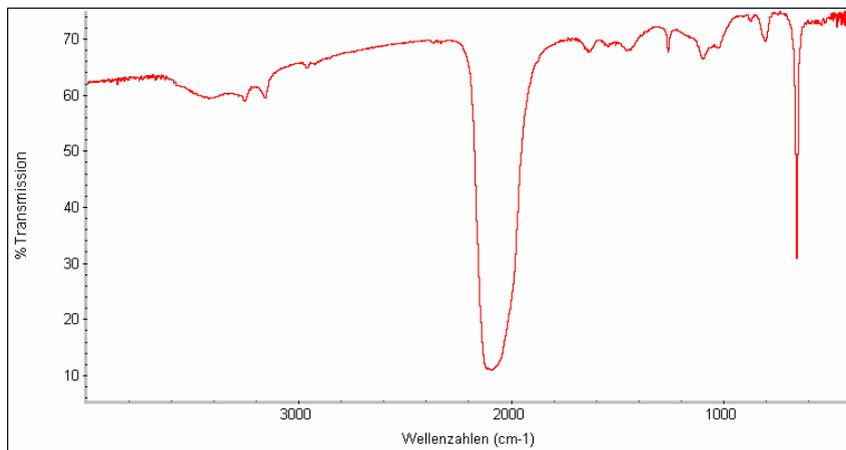


Abbildung 22: Oben: IR-Spektrum von CdNCN, gemessen als KBr-Pressling.
Unten: *Raman*-Spektrum von CdNCN.

Struktur von CdNCN

In der Literatur wird die Struktur des Cadmiumcarbodiimids beschrieben durch abwechselnde Schichten aus Cd^{2+} -Ionen und NCN^{2-} -Einheiten, die parallel zur *c*-Achse und somit senkrecht zu den Schichten aus Cadmiumionen verlaufen. Die Metallionen sind oktaedrisch von Stickstoffatomen umgeben, wobei die Oktaeder untereinander kantenverknüpft sind.^[26] Die Strukturbeschreibung deckt sich soweit vollständig mit der Struktur des Mangancarbodiimids (s.o.). Allerdings postulieren die Autoren, dass die NCN^{2-} -Einheit in der *Cyanamid*-Form vorliegt, d.h. es existiert demnach eine CN-Einfachbindung ($\text{C-N1} = 1.36(4) \text{ \AA}$) und eine CN-Dreifachbindung ($\text{C-N2} = 1.04(4) \text{ \AA}$). Damit ist eine Erniedrigung der Symmetrie verbunden und somit die Wahl einer neuen Raumgruppe, in der das Inversionszentrum nicht mehr enthalten ist ($R3m$, Nr. 160). Bei ihrer Annahme stützen sich *Baldinozzi* et al. auf die Auswertung des IR-Spektrums, bei der sie Absorptionsbanden bei 2113 cm^{-1} und 2071 cm^{-1} einer Streckschwingung einer CN-Dreifachbindung sowie bei 655 cm^{-1} der Vibrationsschwingung einer Einfachbindung zuordnen. Eine Unterscheidung der beiden Strukturmodelle durch Röntgenpulveraufnahmen gelang wegen der schlechten Qualität der Messung nicht; die Rietveldverfeinerungen in den beiden Raumgruppen $\overline{R3m}$ und $R3m$ lieferten gleichwertige Ergebnisse.

In einem Übersichtsartikel führen *Reckeweg* et al. CdNCN bereits als Carbodiimid unter Berufung auf in ihrer Arbeitsgruppe durchgeführte *Raman*-Messungen; eine Berichtigung der Bindungslängen erfolgt jedoch nicht.^[32]

Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits beschrieben wurde, sind im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls *Ramandaten* aufgenommen worden, die die Schlussfolgerungen von *Baldinozzi* et al. eindeutig widerlegen und die Angaben von *Reckeweg* et al. stützen. Aufgrund der aufgezeichneten Intensitäten bei 1356 cm^{-1} und 1262 cm^{-1} wird die symmetrische Streckschwingung einwandfrei identifiziert und somit die *Carbodiimid*-Form nachgewiesen, d. h. es liegen NCN^{2-} -Einheiten mit zwei identischen CN-Doppelbindungen ($\text{C-N} = 1.25(3) \text{ \AA}$) und $D_{\infty h}$ -Symmetrie vor. Die Kristallstruktur des Cadmiumcarbodiimids ist also isotyp zu der des Mangancarbodiimids. Für Cd-N ergab sich der Abstand zu $2.358(6) \text{ \AA}$ gegenüber $2.380(4) \text{ \AA}$ in der von *Baldinozzi* et al. veröffentlichten Struktur.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Aufbauend auf den Ergebnissen der eigenen Diplomarbeit konnte die magnetische Struktur der erhaltenen Verbindung MnNCN mit Hilfe von mehreren Neutronenbeugungsexperimenten aufgeklärt werden. Es wurde dabei gezeigt, dass sich die Ausrichtung der magnetischen Momente (einsetzend unter 30 K) beim weiteren Abkühlen verändert.

Mit der Herstellung von CoNCN und NiNCN wurden zwei bisher unbekannte Übergangsmetallcarbodiimide entdeckt. Dabei ist besonders erwähnenswert, dass eine völlig neue Syntheseroute über die Hydrogencyanamide $M(\text{HNCN})_2$ entwickelt werden musste, da sich die Methoden für die Darstellung anderer Carbodiimide oder Cyanamide nicht für die genannten Verbindungen übertragen ließen.

Aus Einkristallmessungen wurde die Struktur der beiden isotypen Verbindungen CoNCN und NiNCN bestimmt, die sich als in *c*-Richtung elongierte Abwandlung der NiAs-Struktur beschreiben lässt. Magnetische Messungen zeigen gegenüber verdünnten Systemen deutlich verringerte effektive magnetische Momente sowie Maxima der Suszeptibilität bei relativ hohen Temperaturen. Beide Aspekte sprechen für sehr starke antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Metallionen.

Bislang ungeklärt ist die magnetische Struktur der beiden Carbodiimide. Mit Hilfe von Neutronenbeugungsexperimenten könnte untersucht werden, ob ähnliche Spinanordnungen wie im oben beschriebenen MnNCN vorliegen.

Die für die oben genannte Synthese essentiellen Hydrogencyanamide $M(\text{HNCN})_2$ mit $M = \text{Co}, \text{Ni}$ sind ebenfalls neue Verbindungen und die ersten ihrer Art, in denen Kationen mit ungepaarten Elektronen vorliegen. Bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften wurde festgestellt, dass es sich um ferromagnetische Substanzen handelt, die jedoch sehr niedrige *Curie*-Temperaturen besitzen.

Für CdNCN wurde ein *Ramanspektrum* aufgenommen, wodurch die zuvor veröffentlichte Struktur eindeutig widerlegt werden konnte. Es wurde gezeigt, dass die NCN^{2-} -Einheit $D_{\infty h}$ -Symmetrie aufweist und somit die Carbodiimidgestalt vorliegt; die Angaben der C–N- und die Cd–N-Bindungslängen konnten somit berichtigt werden.

9. Literatur

- [1] A. Frank, N. Caro, English Patent 15, 066/95, **1895**.
- [2] Z. V. Zvonkova, A. N. Khvatkina, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1961**, 6, 147.
- [3] L. Denner, P. Luger, J. Buschmann, *Acta Crystallogr.* **1988**, C44, 1979.
- [4] S. T. King, J. H. Strope, *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 1289.
- [5] M. G. Down, M. J. Haley, P. Hubberstey, R. J. Pulham, A. E. Thunder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1407.
- [6] A. Harper, P. Hubberstey, *J. Chem. Res. (S)* **1989**, 7, 194.
- [7] M. Becker, M. Jansen, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2000**, 626, 2505.
- [8] W. Schnick, H. Huppertz, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1995**, 621, 1703.
- [9] M. Becker, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 1375
- [10] N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1962**, 2263.
- [11] U. Berger, W. Schnick, *J. Alloys Compds.* **1994**, 206, 179
- [12] O. Reckeweg, F. DiSalvo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 412.
- [13] W. Liao, R. Dronskowski, *Acta Crystallogr.* **2004**, 60e, 124.
- [14] R. Dronskowski, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 1245.
- [15] R. Riedel, A. Greiner, G. Miehe, W. Dreßler, H. Fueß, J. Bill, F. Aldinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 603.
- [16] M. J. Cooper, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 1452.
- [17] X. Liu, A. Decker, D. Schmitz, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 103.
- [18] L. Stork, X. Liu, B. P. T. Fokwa, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1339.
- [19] O. Reckeweg, F. DiSalvo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 177.
- [20] R. Srinivasan, M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4306.
- [21] W. Liao, C. Hu, R. K. Kremer, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5884.
- [22] M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8188.
- [23] F. P. Bowdem, H. M. Montagu-Pollock, *Nature* **1961**, 191, 556.
- [24] M. Becker, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55b, 383.
- [25] M. Becker, M. Jansen, *Acta Crystallogr.* **2001**, C57, 347.
- [26] G. Baldinozzi, B. Malinowska, M. Rakib, G. Durand, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 268.

- [27] M. Becker, M. Jansen, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2000**, 626, 1639.
- [28] X. Liu, P. Müller, P. Kroll, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4259.
- [29] X. Liu, P. Müller, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1071.
- [30] R. G. Pearson, *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, **1997**.
- [31] X. Liu, P. Müller, P. Kroll, R. Dronskowski, W. Wilsmann, R. Conradt, *ChemPhysChem* **2003**, 4, 725.
- [32] O. Reckeweg, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **2003**, 58b, 1097.
- [33] K.-G. Strid, N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1966**, 20, 1064.
- [34] K.-G. Strid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 360, 205.
- [35] M. Launay, R. Dronskowski, *Z. Naturforsch.* **2005**, 60b, 437.
- [36] X. Liu, P. Kroll, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Chem.* **2001**, 627, 1682.
- [37] R. Dronskowski, X. Liu, *Z. Kristallogr. NCS* **2002**, 217, 118.
- [38] X. Liu, M. Krott, P. Müller, C. Hu, H. Lueken, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3001.
- [39] A. Houben, Easy Crystal Package, Small tools for crystallography (Version 1.0.0.25), **2004–2009**.
- [40] E. Dowty, Atoms (Version 4.0), Shape Software **1997**.
- [41] WinXPOW Software Manual, Stoe & CIE GmbH **1999**.
- [42] J. Rodriguez-Caravajal, Fullprof (Version 3.2) Laboratoire Léon Brillouin **1997**.
- [43] M. Berendt, ICSD/Retrieve, Inorganic Crystal Structure Database, Gmelin Institut/FIZ, Karlsruhe **1997**.
- [44] EZ-Omic (Version 7.3), Thermo Electron Corporation **2006**.
- [45] Origin (Version 8.0), OriginLab **2008**.
- [46] GNUplot (<http://www.gnuplot.info>), Copyright 1986 – 1993, 1998, 2004 by Thomas Williams, Colin Kelley.
- [47] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**.
- [48] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie*, Verlag Chemie Weinheim, **1973**.
- [49] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **1960**, 117, 1442.
- [50] W. L. Roth, *Phys. Rev.* **1958**, 110, 1333.
- [51] L. Corliss, N. Elliot, J. Hastings, *Phys. Rev.* **1956**, 104, 924.

- [52] C. G. Shull, W. A. Strauser, E. O. Wollan, *Phys. Rev.* **1951**, 83, 333.
- [53] P. J. Brown, J. B. Forsyth, *Proc. Phys. Soc.* **1967**, 92, 125.
- [54] A. S. Borovik-Romanov, M. P. Orlova, *Soviet Physics JETP* **1957**, 4, 531.
- [55] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [56] J. R. Singer, *Phys. Rev.* **1956**, 104, 929.
- [57] C. Bolis-Canella, *Ann. Chim.* **1954**, 44, 1050.
- [58] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., John Wiley & Sons. Inc., New York, **1990**.
- [59] P. F. Barnath, *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1995**.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Manuel Krott
Geburtsdatum: 18.07.1978
Geburtsort: Aachen
Familienstand: ledig

Schulausbildung

1985–1989: Gemeinschaftsgrundschule Im Hahn, Stolberg-Mausbach
1989–1998: Ritzefeld-Gymnasium Stolberg
17.05.1998: Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

1998–1999: Bethlehem-Krankenhaus Stolberg

Studium

WS 1999/2000: Immatrikulation an der RWTH Aachen im Fach Chemie (Diplom)
SS 2001: Erlangung des Vordiploms
WS 2004/2005: Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R Dronskowski
März 2005: Erlangung des Diploms
April 2005: Beginn der Dissertation bei Prof. Dr. R. Dronskowski,
Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter
Januar 2009: Abgabe der Dissertation
27.03. 2009: Tag der mündlichen Prüfung